

SÉRIE A, N° 1482

N° D'ORDRE :

2348

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Ion I. AGARBICEANU

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LE SPECTRE DE FLUORESCENCE
ET D'ABSORPTION DE LA VAPEUR DE I_2 .

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **26 MAI 1934** devant la Commission d'examen

MM. A. COTTON..... *Président.*

C. MAUGUIN.....
F. CROZE..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1934

SÉRIE A, N° 1482

N° D'ORDRE :

2348

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Ion I. AGARBICEANU

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LE SPECTRE DE FLUORESCENCE
ET D'ABSORPTION DE LA VAPEUR DE I_2 .

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **26 MAI 1934** Mai 1934 devant la Commission d'examen

MM. A. COTTON..... *Président.*
C. MAUGUIN..... } *Examineurs.*
F. CROZE..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1934

MM.

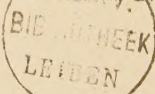
Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

<i>Professeurs honoraires</i>	{	H. LE CHATELIER.	LÉON BRILLOUIN.
		H. LEBESGUE.	GOURSAT.
		A. FERNBACH.	WALLERANT.
		A. LEDUC.	GUILLET.
		Émile PICARD.	PÉCHARD.
		Rémy PERRIER.	FREUNDLER.

PROFESSEURS

P. JANET.....	† Électrotechnique générale.	G. BRUHAT.....	Physique.
G. BERTRAND.....	† Chimie biologique.	E. DARMOIS.....	Physique.
M ^{me} P. CURIE.....	† Physique générale.	A. DEBIERNE.....	Radioactivité.
M. CAULLERY.....	† Zoologie (Évolution des êtres organisés).	A. DUFOUR.....	† Physique (P. C. N.).
G. URBAIN.....	† Chimie générale.	L. DUNOYER.....	Optique appliquée.
Émile BOREL.....	† Calcul des probabilités et Physique mathém.	A. GUILLIERMOND.	† Botanique (P. C. N.).
L. MARCHIS.....	† Aviation.	M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.
Jean PERRIN.....	† Chimie physique.	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
H. ABRAHAM.....	† Physique.	ROBERT-LÉVY.....	Zoologie.
E. CARTAN.....	† Géométrie supérieure.	H. MOUTON.....	Chimie physique.
M. MOLLIARD.....	† Physiologie végétale.	F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
L. LAPICQUE.....	† Physiologie générale.	Henri VILLAT.....	† Mécanique des fluides et applications.
E. VESSIOT.....	† Théorie des fonctions et théorie des transformations.	Ch. JACOB.....	† Géologie.
A. COTTON.....	† Physique.	P. PASCAL.....	† Chimie minérale.
J. DRACH.....	† Analyse supérieure.	M. FRÉCHET.....	† Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
Charles FABRY.....	† Physique.	E. ESCLANGON.....	† Astronomie.
Charles PÉREZ.....	† Zoologie.	M ^{me} RAMART-LUCAS	Chimie organique.
Léon BERTRAND.....	† Géologie structurale et géologie appliquée.	H. BÉGHIN.....	† Mécanique physique et expérimentale.
R. LESPIEAU.....	† Théories chimiques.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
E. RABAUD.....	† Biologie expérimentale.	PAUTEENIER.....	Physique (P. C. N.).
É. BLAISE.....	† Chimie organique.	De BROGLIE.....	† Théories physiques.
P. PORTIER.....	† Physiologie comparée.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
P.-A. DANGEARD.....	† Botanique.	P. JOB.....	Chimie générale.
V. AUGER.....	† Chimie appliquée.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	PRENANT.....	Zoologie.
Paul MONTEL.....	† Mécanique rationnelle.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
P. WINTREBERT.....	† Anatomie et histologie comparées.	BOHN.....	Zoologie (P. C. N.).
L. BLARINGHEM.....	† Botanique.	COMBES.....	Sciences natur. (P. C. N.).
O. DUBOSQ.....	† Biologie maritime.	GARNIER.....	Mécanique rationnelle.
G. JULIA.....	† Mécanique analytique.	PÈRÈS.....	Mécanique des fluides.
C. MAUGUIN.....	† Minéralogie.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. N.).
A. MICHEL-LÉVY.....	Pétrographie.	LAUGIER.....	Physiologie générale.
H. BÉNARD.....	† Mécanique expérimentale des fluides.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
A. DENJOY.....	† Calcul différentiel et calcul intégral.	M. CURIE.....	Physique (P. C. N.).
L. LUTAUD.....	† Géographie physique et géologie dynamique.	G. RIBAUD.....	† Hautes températures.
Eugène BLOCH.....	† Physique théorique et physique céleste.	CHAZY.....	Mathématiques.
		GAULT.....	Chimie (P. C. N.).
		CROZE.....	Physique.
		DUPONT.....	Chimie (P. C. N.).
		LANQUINE.....	Géologie (S. P. C. N.).

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A MONSIEUR LE PROFESSEUR A. COTTON
Membre de l'Institut.

Profonde reconnaissance et gratitude.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MONSIEUR LE PROFESSEUR DRAGOMIR HURMUZESCU
de l'Université de Bucarest.

En témoignage d'affectueuse reconnaissance.

RECHERCHES SUR LE SPECTRE DE FLUORESCENCE ET D'ABSORPTION DE LA VAPEUR DE I_2

Par ION I. AGARBICEANU

INTRODUCTION

L'excitation optique d'un spectre d'émission constitue une méthode de recherche importante dans la physique actuelle.

Cette méthode demande l'accomplissement de deux conditions essentielles (1) : la fréquence de l'onde lumineuse excitatrice doit coïncider dans le spectre avec une des fréquences d'absorption des molécules de la vapeur irradiée (2) : l'existence d'une probabilité de retour des molécules de l'état excité à l'état normal par le fait d'une émission de lumière.

Dans les vapeurs lourdes l'activation rigoureusement monochromatique se rencontre très rarement même si la raie excitatrice est simple au point de vue de la structure hyperfine. Pourtant, en soignant les conditions de fonctionnement de la source excitatrice, on arrive à activer un nombre restreint de niveaux de rotation de la molécule étudiée. De cette façon le spectre émis est simple et son étude combinée avec celle du spectre d'absorption permet d'obtenir rapidement les données les plus importantes sur la molécule qui l'émet. Généralement les raies de fluorescence les plus intenses ont des fréquences plus petites que la fréquence de la raie exci-

fatrice ; c'est la règle empirique de Stokes. Les raies, dont les fréquences sont plus grandes que celles de la raie excitatrice, sont le plus souvent de faible intensité. Ces raies sont connues en spectroscopie sous le nom de raies anti-Stokes.

L'objet principal de ce travail est l'interprétation des raies anti-Stokes du spectre de résonance de la vapeur de I_2 excitée par les raies 5461, 5770 et 5790 de l'arc au mercure.

Le spectre de résonance de la vapeur I_2 a été étudié en détail dès 1911 par R. W. Wood ⁽¹⁾. Dans ses travaux, il fait une distinction nette entre le cas d'une excitation du spectre par le moyen d'une raie excitatrice fine et le cas où cette raie est élargie en raison des conditions de fonctionnement de la source qui l'émet.

Cette distinction est nécessaire dans le cas de la vapeur de I_2 . Car du fait que ses raies d'absorption sont extrêmement rapprochées, il résulte que la nature du spectre excité est étroitement liée à la largeur spectrale de la raie excitatrice. C'est ce qui justifie l'opposition entre les termes d'excitation « par arc Cooper Hewitt en verre » et d'excitation « par arc en quartz » qu'on trouve dans les travaux de Wood.

En effet, les raies émises par une lampe Coopèr Hewit en verre sont fines, ou plutôt elles le sont assez pour conserver leur structure hyperfine. Par contre les raies émises par un arc au mercure en quartz non refroidi, ne conservent pas leur structure hyperfine ; elles constituent de petits fonds continus d'émission qui sont capables de couvrir un plus grand nombre de raies d'absorption de I_2 . Il en résulte que l'aspect du spectre de résonance n'est pas le même dans les deux cas.

Ainsi, dans la partie du spectre qui se trouve du côté des petites longueurs d'ondes par rapport à la raie 5461 jouant

⁽¹⁾ R. W. Wood, *Researches in Physical Optics*, part II (New-York, Columbia University Press, 1919) (Voir aussi : *Phil. Mag.*, 1895).

le rôle de raie excitatrice, Wood a trouvé deux raies anti-Stokes quand la raie était émise par un arc en quartz, alors que la même raie émise par un arc Cooper Hewitt en verre n'en excitait aucune.

De même l'excitation du spectre de résonance par les raies jaunes de Hg montre (Wood et plus tard Warfield) ⁽¹⁾ des différences analogues; le nombre maximum de raies anti-Stokes trouvées *dans ce cas* est de deux.

Plus tard (1921) Pringsheim ⁽²⁾ s'est servi d'un gros arc en quart Heraeus (25 ampères), non refroidi, pour exciter des raies anti-Stokes avec la raie 5461. Il chauffait en même temps la vapeur de I₂ à densité constante à 300°. La conclusion de son travail est la suivante : grâce à la largeur de la raie excitatrice 5461 et à la température de 300° de la vapeur absorbante, on peut exciter *quatre* raies anti-Stokes. En comparant ses travaux à ceux de Wood il dit : « Wood a trouvé en utilisant un arc à Hg à haute *température en quartz* et avec une largeur spectrale correspondante de la raie excitatrice verte, c'est-à-dire dans des conditions analogues à mes recherches, deux raies ou groupes de raies d'ordre négatif ». Il ajoute plus loin : « Il a été déjà rappelé que *la largeur relativement grande* de la raie verte d'un arc au mercure fonctionnement à haute température couvre 7 raies d'absorption de I₂ d'après Wood; ces raies doivent correspondre à des molécules dont les états *initiaux sont différents*, et parmi ces états initiaux, les uns doivent être plus fréquents aux basses températures, les autres aux hautes températures ».

Mecke ⁽³⁾ (1923) s'est appuyé sur ces résultats et sur l'analyse du spectre d'absorption de I₂ pour attribuer à la progression ν' dont les raies sont principalement couvertes par la raie 5461, et qui est la plus complète et la plus intense

⁽¹⁾ WARFIELD, *Phys. Rev.*, **31**, 39, 1928.

⁽²⁾ P. PRINGSHEIM, *Zeits. f. Phys*, **7**, 206, 1921.

⁽³⁾ R. MECKE, *Ann. d. Phys.*, **71**, 104, 1923.

du spectre d'absorption de I_2 , un nombre quantique $\nu'' = 4$.

Mais en 1927 Loomis ⁽¹⁾ a fait une analyse plus approfondie des séries de résonance excitées par la raie 5461 d'un arc en quartz et des raies d'absorption qui en sont couvertes par cette raie d'après les clichés de Wood. Le résultat de son travail, à l'encontre de celui de Mecke, est que pour toutes les bandes d'absorption dont les raies sont couvertes par la raie 5461 on a $\nu'' = 0$ sauf pour une d'elles pour laquelle on a $\nu'' = 1$. C'est par l'existence de cette dernière bande qu'il interprète l'excitation d'une raie anti-Stokes par la raie 5461 d'un arc en quartz. Il ne s'occupe que de cette raie — 1. Citons « la question se pose maintenant de trouver l'origine du groupe de cinq lignes de l'ordre — 1 du spectre excité par la lampe en quartz ». Il insiste dans son travail sur le fait que ce groupe — 1 ne serait excité que par la lampe en quartz, grâce à la largeur de la raie excitatrice émise par cette lampe.

C'est pourquoi notre surprise a été assez grande quand nous avons obtenu sur nos clichés du spectre exercé par la raie 5461 émise par un arc en verre Cooper Hewitt, la vapeur étant à la température normale, quatre raies ou groupes de raies anti-Stokes. Une analyse hyperfine de la raie excitatrice et du spectre d'absorption local nous a montré que les raies d'absorption visibles couvertes par la raie excitatrice ne pouvaient pas, suivant la classification de Loomis, justifier l'existence de ces raies anti-Stokes. Il résultait de là que l'excitation de ces dernières n'était pas une question de raie excitatrice large ou fine.

De ces premiers résultats il paraissait donc que la classification antérieure de Mecke était plus plausible que la nouvelle, d'autant que nous trouvions en même temps six raies anti-Stokes dans les séries excitées par les raies jaunes 5770 et 5790 (trois raies nouvelles dans chaque série). Comme,

(1) F. W. LOOMIS, *Phys. Rev.*, **29**, 112, 1927.

suivant la classification de Loomis, on admettait déjà dans la région spectrale de ces raies des bandes avec $\nu'' = 2$, les six raies anti-Stokes confirmaient l'hypothèse d'une augmentation de quatre unités du nombre quantique ν'' établi par Loomis. On a en effet : $\nu'' = 0 + 4 = 4$ pour la raie verte et $\nu'' = 2 + 4 = 6$ dans le cas de raies jaunes.

Les progressions $\nu'' = 4$ et $\nu'' = 6$; dans la classification de Loomis, sont beaucoup trop éloignées des raies excitatrices 5 461 et 5 770-90 pour qu'on puisse admettre une excitation de ces progressions. Dans nos recherches sur l'absorption, nous avons essayé de prolonger ces progressions en renforçant leur intensité, sans y parvenir.

C'est dans cet état du travail que nous avons commencé un calcul théorique en nous servant des fonctions propres de vibration et nous sommes arrivé à la conclusion que dans certains cas, par suite des résonances des fonctions propres, on peut avoir une raie anti-Stokes dont l'existence n'est pas justifiée par l'analyse du spectre d'absorption contrairement à ce qui doit avoir lieu d'ordinaire.

Ce travail et les recherches connexes ont été faites au Laboratoire des Recherches Physiques à la Sorbonne et au Laboratoire de Magnéto-Optique de Bellevue sous la direction de M. le professeur A. Cotton, membre de l'Institut. Je suis heureux de pouvoir lui exprimer ici ma respectueuse et profonde reconnaissance pour toute l'aide qu'il m'a prodiguée sans cesse pendant mon stage dans son Laboratoire. Je remercie vivement le Conseil de la Faculté des Sciences lequel, à l'intervention bienveillante de M. le professeur Cotton, a bien voulu m'accorder une bourse d'études.

Je remercie bien respectueusement M. le professeur F. Croze pour ses conseils et l'intérêt qu'il a témoigné à ces recherches.

Ma reconnaissance va également à MM. Aubert chef

des Travaux, à M. A. Andant assistant, à M. G. Dupouy, sous-directeur du Laboratoire de Bellevue et à tous mes collègues de Laboratoire pour les nombreux services rendus au cours de ce travail.

Je remercie très respectueusement M. Pierre Lambert du Laboratoire des Recherches Physiques pour ses précieux conseils au cours de mon travail.

Enfin je voudrais indiquer que si les recherches sur la structure hyperfine des raies d'absorption ont été possibles c'est grâce à la subvention accordée au Laboratoire de M. Cotton par M. William Nelson-Cromwell.

Cette subvention a rendu possible l'installation à Bellevue du spectroscope à échelons de Michelson que j'ai utilisé.

CHAPITRE I

Excitation de la fluorescence. — Un ballon en verre dans lequel on a introduit un petit cristal de I_2 et où l'on a fait le vide permet de mettre facilement en évidence le phénomène. Il suffit d'envoyer sur le ballon un faisceau lumineux intense émis par une source qui peut être un arc au charbon, un arc au fer, un arc au mercure, etc.

Si l'on observe le ballon dans une direction perpendiculaire à celle du faisceau excitateur on le voit teint d'une couleur jaune verdâtre (la nuance dépend de la source excitatrice) ; c'est la fluorescence de la vapeur de I_2 ⁽¹⁾).

La diversité des sources qui la produisent résulte du fait qu'entre 5 000 et 7 000 Å il est difficile de trouver une raie qui ne tombe pas sur l'une des raies d'absorption de I_2 dont le nombre dans cette région du spectre n'est guère inférieur à 60 000.

La température normale (20^0 - 24^0) donne la densité optimale pour l'intensité de la fluorescence. Si l'on chauffe le tube à densité constante, l'intensité de celle-ci ne diminue pas, d'après Pringsheim (malgré les chocs qui sont plus nombreux). Mais si la densité augmente en même temps que la pression, la fluorescence diminue et change de couleur. Ce fait est dû à la réabsorption de la fluorescence par la vapeur de I_2 . A la température normale, on remarque le même changement de couleur (vers orange-rouge) si l'excitation a lieu dans un tube assez long et en un point éloigné de la région utilisée pour l'observation. C'est encore la réabsorp-

(1) Découverte par Wiedemann et Schmidt.

tion qui est la cause de ce fait. Dans les mesures d'intensité il faut en tenir compte.

L'observation spectroscopique. — L'étude spectroscopique de la fluorescence se heurte à deux difficultés : *a*) la faible intensité de la luminescence ; *b*) la diffusion directe de la lumière excitatrice dans le spectrographe.

La première difficulté peut être partiellement écartée en utilisant des systèmes d'éclairage puissants et des plaques photographiques sensibles. La puissance d'un système d'éclairage dépend de l'intensité de la source excitatrice et du montage optique utilisé.

L'intensité d'une source excitatrice est souvent limitée du fait des conditions imposées par la recherche que l'on a en vue. Une excitation monochromatique nécessite des raies d'émission fines et la possibilité de filtrer les autres raies émises par la source. La température de fonctionnement et la forme de la lampe excitatrice sont ainsi déterminées d'avance.

Nous avons utilisé dans nos expériences les lampes à vapeur de Hg en verre construites par la maison Cooper Hewitt. Les modèles qui nous ont servi sont donnés dans les catalogues sous les spécifications suivantes : H. 10 c. c., 3,4 ampér. max. (petit modèle et grand modèle). Nous avons utilisé aussi un arc en quartz 3 amp. c. c. à tube horizontal construit par la maison Gallois.

La lampe Cooper Hewitt petit modèle a été montée suivant un dispositif indiqué par M. Hulubei et Mlle Cauchois ⁽¹⁾ dans leurs recherches sur l'effet Raman. Dans notre montage l'arc exciteur était placé verticalement le long de la focale d'un miroir cylindrique à section parabolique et le tube à iode était placé horizontalement, dans l'axe d'un réflecteur conique, d'ouverture, égale à un angle droit. Le faisceau de

⁽¹⁾ H. HULUBEI et Mlle V. CAUCHOIS, *Comptes rendus*, **192**, 1931, p. 935.

lumière parallèle renvoyé par le miroir parabolique était réfléchi par le réflecteur conique normalement au tube à iode dans tous les azimuts (V. fig. 1).

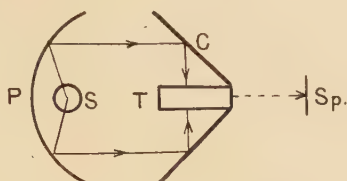


Fig. 1.

L'arc Cooper Hewitt grand modèle a été monté d'une autre façon. La source excitatrice et le tube à iode étaient placés verticalement tous les deux, entre deux miroirs cylindriques à sections circulaires, qui permettaient de concentrer le maximum de lumière dans le tube à iode. Une augmentation notable de l'intensité de la fluorescence a été obtenue en interposant un tube cylindrique en verre, rempli d'eau, entre la source et le tube à iode. Ce tube à eau constituait une lentille cylindrique qui concentrait la lumière directe de la source S dans le tube T (V. fig. 2). A l'aide d'un prisme à

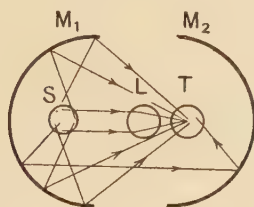


Fig. 2.

réflexion totale la lumière de fluorescence était renvoyée horizontalement sur la fente d'un spectrographe. Ce montage nous a permis de photographier le spectre de fluorescence au moyen d'un spectrographe à échelon.

La lampe en quartz était montée avec une lentille cylindrique qui formait l'image de l'arc le long du tube à I_2 . L'observation de la fluorescence se faisait par l'un des bouts du tube, muni d'une fenêtre plane.

Les raies qui ont servi à l'excitation de la fluorescence sont les suivantes : 5 461, 5 770 et 5 790 de l'arc au mercure. Leur structure hyperfine et leur coïncidence avec les raies d'absorption de I_2 ont été analysés dans chaque cas.

Nous avons employé constamment les plaques photographiques Agfa isochrome et superpan. La sensibilité de ces dernières s'étend dans le rouge jusqu'à 7 000 Å à peu près.

La lumière de la source excitatrice diffusée dans le spectrographe par les parois du tube à vapeur fluorescente est gênante de plusieurs points de vue : 1) les mesures photométriques des raies de fluorescence qui coïncident avec une raie excitatrice sont faussées ; 2) quand la contribution directe des raies excitatrices à l'éclairage du spectrographe est importante, les raies faibles de fluorescence, qui se trouvent au voisinage de la raie excitatrice se sont noyées dans le voile produit par celle-ci sur la plaque photographique ; 3) la lumière directe peut fausser la lecture d'un spectre de fluorescence incomplètement connu, si elle contient des raies qui se rangent à peu près dans les séries de fluorescence. Cette lumière parasite peut être évitée en grande partie : 1) en utilisant des faisceaux excitateurs étroits et à contours précis ; 2) en utilisant des tubes à I_2 assez larges et de forme appropriée. Dans nos expériences, nous nous sommes servis finalement de tubes de 4 à 5 cm. de diamètre. La longueur des tubes a varié suivant les montages entre 9 et 25 cm.

Préparation des tubes. — Les tubes à iode étaient préparés suivant la méthode classique : chauffage du tube pendant le vidage ; et, ensuite, distillation de l'iode dans le tube. Les tubes bien vidés s'illuminent par frottement avec la main ou avec un chiffon. Quand on y fait passer une décharge électrique ils s'illuminent en jaune-verdâtre. ⁴¹

Le spectre de résonance de I_2 . — Nous entendons par *spectre de résonance* de I_2 le spectre d'émission de cette vapeur excité optiquement par un faisceau de lumière *monochromatique*. Dans quelle mesure la lumière excitatrice peut être monochromatique, nous allons le voir plus loin.

Le spectre de résonance ainsi défini se caractérise par

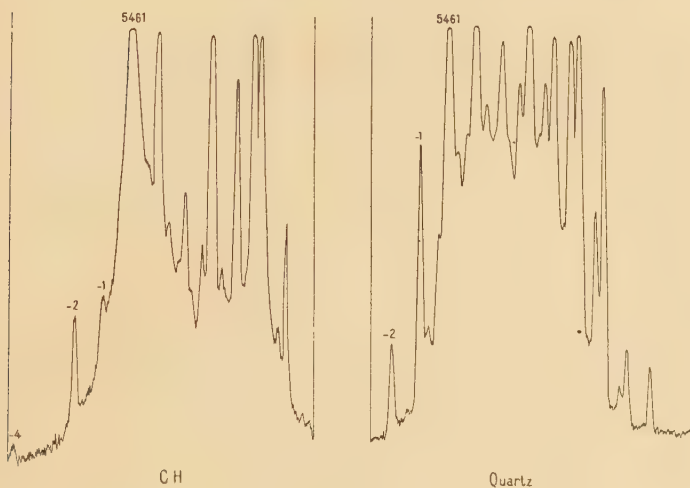


Fig. 3.

l'espacement régulier des raies qui le forment. Si la raie excitatrice est la raie verte 5461 de Hg, les raies de résonance se succèdent à partir de cette raie à des intervalles de l'ordre de 60 U. A. vers le rouge et vont se perdre dans le proche infra-rouge.

Ce qui attire ensuite l'attention de l'observateur c'est l'alternance des intensités des raies : à une raie intense succède généralement une raie faible. Du côté des petites longueurs d'onde par rapport à la raie excitatrice, on remarque des raies faibles qui se suivent dans le même ordre. C'est la

partie du spectre de résonance qui n'obéit pas à la règle empirique de Stokes. Les raies qui en font partie sont désignées sous le nom de raies négatives ou anti-Stokes. Quand la fluorescence est intense, on peut mettre en évidence, dans la série excitée par la raie 5461, quatre raies négatives. Ces raies sont observables à l'œil. La plaque photographique relève l'existence d'une cinquième.

La distribution de l'intensité dans le spectre dépend aussi de la source utilisée, ou mieux, de la structure de la raie excitatrice. Les microphotogrammes (fig. 3) représentent deux spectres de fluorescence excités respectivement avec une lampe Cooper-Hewitt et avec une lampe en quartz.

La répartition différente de l'intensité dans les deux cas (par ex. le rapport des intensités des raies — 1 et — 2 sur les deux microphotogrammes) peut trouver une explication dans la structure hyperfine de la raie excitatrice, différente dans les deux cas.

Théorie de la fluorescence. — Les très nombreuses recherches de R. W. Wood et de ses collaborateurs et continuateurs sur le spectre de résonance de I_2 ont eu comme résultat la connaissance très exacte du phénomène au point de vue expérimental. Pourtant à cette époque, l'état où se trouvaient les théories du rayonnement n'en permettait aucune interprétation causale.

Il a fallu attendre les théories quantiques des spectres et la mécanique ondulatoire pour arriver à comprendre le phénomène en sa généralité et s'en expliquer certains aspects particuliers.

Théorie de Lenz. — C'est en 1924, dans les *Annalen der Physik*, que Lenz a donné, pour la première fois, une interprétation exacte du spectre de résonance de I_2 . Il n'y a pas lieu d'exposer ici cette théorie très connue, qu'on trouve dans tous les traités sur les spectres moléculaires.

La connaissance des règles quantiques de sélection permet

de prévoir d'avance l'aspect du spectre de résonance de I_2 . En effet dans les spectres moléculaires, le nombre quantique de vibration v peut varier d'un nombre quelconque d'entiers $\Delta v = 0, 1, 2, 3, \dots$. Le nombre quantique de rotation J peut généralement changer de la manière suivante :

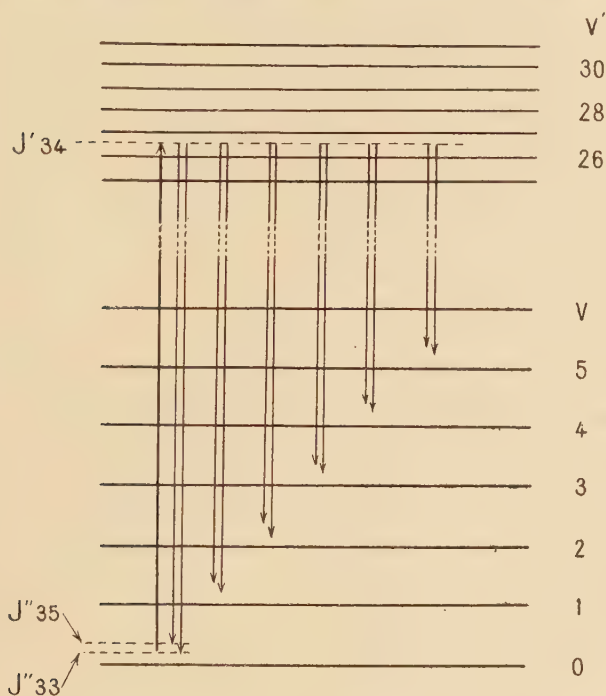


Fig. 4.

$\Delta J = 0 \pm 1$. Dans le cas de I_2 , des règles supplémentaires de sélection, conséquence de certaines considérations de symétrie, limitent la variation de J à deux valeurs : $\Delta J = \pm 1$. Le schéma suivant (fig. 4) indique des transitions qui suivent les règles de sélection qui vient d'être énoncées. Le spectre de résonance formé des doublets fondamentaux de Wood est identique à ce schéma. Expérimentalement la mise en évi-

dence des doublets nécessite des appareils d'observation assez puissants, l'écart des deux composants étant de un angström seulement.

Les raies anti-Stokes. — D'après les théories quantiques, le nombre de raies anti-Stokes d'une série de résonance ne peut pas dépasser la valeur du nombre quantique de vibration ν'' des molécules qui absorbent la radiation excitatrice. Donc, si l'excitation est rigoureusement monochromatique, c'est-à-dire, si la raie excitatrice couvre une seule raie d'absorption de la vapeur irradiée, le nombre de raies anti-Stokes du spectre de résonance obtenu, est identique à ν'' . On a ainsi un procédé simple pour déterminer le nombre ν'' de la bande d'absorption dont une raie est couverte par la raie excitatrice.

Les raies anti-Stokes excitées par la raie 5461. — Dans le cas de I_2 l'excitation par la raie verte 5461 émise par l'arc



Fig. 5.

Cooper-Hewitt a été toujours considérée comme une excitation presque monochromatique. En fait, une analyse hyperfine de la raie excitatrice et de la région du spectre d'absorp-

tion de I dans laquelle cette raie tombe, nous montre qu'il y a quatre raies qui peuvent être touchées par la raie excitatrice (V. plus loin p. 52).

A l'une de ces raies, savoir celle qui est la plus couverte par la raie excitatrice, correspond la série des doublets fondamentaux de Wood. Aux trois autres correspondent d'autres séries de résonance beaucoup plus faibles. Mais toutes quatre, elles ont le caractère commun d'appartenir, *d'après l'analyse de Loomis*, à des bandes d'absorption correspondant à $\nu'' = 0$. On ne doit donc pas s'attendre à obtenir des raies anti-Stokes avec une telle excitation. Pourtant nous avons pu mettre en évidence quatre raies négatives dans le spectre de fluorescence excité avec la raie 5461 d'un arc C. H. en verre. Avec une excitation à raie élargie (arc en quartz) on en obtient cinq (V. la fig. 5).

Les raies anti-Stokes excitées par les raies jaunes de Hg. —

La fluorescence excitée par les raies jaunes de Hg 5770 et 5790 est moins intense que celle qu'on obtient avec la raie excitatrice 5461. La raison en est que l'absorption de la vapeur de I_2 est plus faible dans cette région spectrale que dans la région de la raie verte.

L'excitation dans ce cas est compliquée, à cause des nombreuses composantes de structure hyper-fine de ces deux raies. De plus les bandes d'absorption de I_2 sont nombreuses dans cette région et s'enchevêtrent l'une dans l'autre.

Warfield ⁽¹⁾, avec une excitation par arc C. H., n'a trouvé aucune raie anti-Stokes dans la série excitée par la raie 5770; Wood avec la même raie émise par un arc en quartz, en a obtenu une.

Dans la série excitée par la raie 5790 d'un arc C. H., Warfield a obtenu deux raies anti-Stokes.

Sur nos plaques, avec des poses photographiques de 6 à

(1) WARFIELD, *Loc. cit.*

24 heures et avec les montages décrits plus haut, nous avons pu compter six raies anti-Stokes dans chacune des séries excitées par les raies 5770 et 5790.

Avec une lampe en quartz, dont l'excitation est plus intense, il nous semble, d'après les clichés que nous avons obtenus, qu'on peut porter à huit le nombre des raies anti-Stokes dans chacune de ces séries.

L'interprétation des raies anti-Stokes. — Les raies anti-Stokes peuvent être interprétées au moyen d'une des trois hypothèses représentées par les diagrammes ci-dessous :

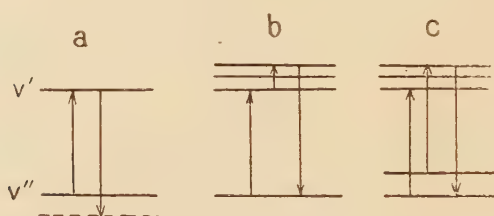


Fig. 6.

Dans l'hypothèse *a*) on suppose que sont excitées des molécules appartenant à un seul niveau de vibration v'' . En ce cas l'existence des raies anti-Stokes prouve que ce niveau n'est pas le plus bas. L'hypothèse *b*) admet une deuxième activation de l'ordre de l'énergie de vibration de la molécule déjà excitée.

Enfin la troisième hypothèse *c*) admet l'excitation de plusieurs niveaux de vibration simultanément, par la même raie excitatrice.

Les expériences que nous avons faites et les calculs ont montré que dans le cas qui nous occupe la dernière de ces trois hypothèses est la seule qui soit acceptable.

L'explication des raies anti-Stokes ne relève pas de l'hypothèse *b*). En effet il n'est pas possible d'augmenter l'intensité

relative des raies anti-Stokes par le mélange de la vapeur de I_2 avec des gaz étrangers O_2 , N_2 , ou par l'augmentation de la densité de cette vapeur, elle-même, ce qui rend pourtant la probabilité des chocs et donc la possibilité d'échanges d'énergie plus grande. De plus, les chocs ne conservent plus au spectre de résonnance le caractère de spectre de raies, mais le transforme en un spectre de bandes.

Quant à l'hypothèse *a*) c'est la première qui se présente à l'esprit. En effet, l'analyse des raies excitatrices d'un arc Cooper Hewitt et des raies d'absorption excitées, montre qu'il n'y a pas, de raies d'absorption observables qui puissent expliquer, dans la classification admise par Loomis (voir l'introduction, p. 4) la présence des quatre (et avec un arc en quartz nous avons trouvé cinq) raies anti-Stokes dans le spectre excité par 5461 et de six raies anti-Stokes trouvées dans chacune des séries excitées par les raies jaunes du Hg.

La seule raie anti-Stokes qui trouve une justification immédiate c'est la raie — 1. En effet, dans le voisinage de la raie excitatrice se trouve une bande assez intense $v'' = 1$, $v' = 29$. Loomis est parvenu même à identifier une raie d'absorption appartenant à cette bande sur le *fond continu de la raie excitatrice 5.461* émise par un arc en quartz. Mais déjà pour la raie — 2 ce raisonnement n'est plus possible parce que les bandes d'absorption avec $v'' = 2$ sont bien loin de la raie excitatrice. Pourtant l'intensité de la raie — 2 (V. fig. 3), est comparable à l'intensité de la raie — 1.

La même difficulté se présente, en admettant la classification de Loomis, pour l'interprétation des autres raies anti-Stokes excitées par 5461, ou par les raies jaunes.

On ne peut pas nier l'existence à la température normale des molécules avec, par exemple $v'' = 4$. Mais le passage observable le plus près de la raie excitatrice est $v'' = 4 \rightarrow v' = 16$ à $\lambda = 6\ 000$, dans cette classification de Loomis, tandis que l'absorption de la raie 5461 et donc l'ap-

parition d'une raie anti-Stokes — 4, nécessite une transition $v'' = 4 \rightarrow v' = 39$,

Ces considérations sembleraient conduire à admettre une modification de la classification de Loomis en augmentant les v'' des bandes de vibration dont les raies sont excitées par les raies du Hg.

En d'autres termes on admettrait l'hypothèse α) (1). Pourtant un examen du spectre d'absorption, montre que la progression à laquelle nous voudrions attribuer, à la suite du raisonnement ci-dessus, un $v'' = 4$, est la plus complète et la plus intense du spectre. Il faudrait donc admettre que la majorité des molécules de la vapeur de I_2 à la température de 60^0 - 100^0 se trouve dans un état de vibration initial caractérisé par 4 quanta de vibration. Or la loi de Boltzmann s'oppose à une pareille distribution initiale des molécules.

A moins que l'intensité de la progression en question ne puisse s'expliquer par une probabilité de la transition beaucoup plus grande pour ce passage que pour les autres. C'est-à-dire par une probabilité de passage très grande pour une séparation nucléaire correspondante à $v'' = 4$ résultant des positions relatives des deux courbes de potentiel. Mais, dans l'état actuel des choses, cette éventualité semble exclue.

Enfin, un calcul théorique nous a permis de conclure que les résonances des fonctions propres de l'état initial et final de vibration peuvent donner lieu à l'émission des raies anti-Stokes observables, tandis que l'absorption correspondant au passage en sens inverse entre les états identiques peuvent passer inaperçus.

Ce résultat permet de concilier la classification de Loomis et les raies anti-Stokes ; il conduit à l'hypothèse γ). En effet nous avons à faire à une excitation multiple, dont les éléments ne sont pas tous décelables en absorption.

(1) Dans nos premières Notes des *Comptes Rendus* nous avons d'abord adopté cette hypothèse. Voir *C. R.*, 194, p. 1338, 1932 ; 194, p. 1913, 1932 ; et 196, p. 166, 1933,

CHAPITRE II

Les longueurs d'ondes des raies anti-Stokes.

1^o **Séries excitées par la raie 18 307,5 de Hg (5461).** — Le tableau suivant donne les longueurs d'onde des raies négatives excitées par la raie verte de Hg. Les mesures ont été faites sur des plaques prises avec un spectrographe à dispersion moyenne (38 U. A./mm. vers 6 000 Å et 17 U. A./mm. vers 5 000 Å.); par conséquent, les erreurs sur les valeurs données peuvent être de ± 1 U. Å.

Le tableau I donne aussi l'intensité relative des raies anti-Stokes. La mesure en est difficile et les causes d'erreur nombreuses.

D'abord la faible intensité de ces raies produit, avec des poses raisonnables, des noircissements dont la valeur est de l'ordre de 0,2 ($= \log \frac{J_0}{J}$); et encore, on n'a que les raies — 1 et — 2. Ce fait est dû en grande partie aux caractéristiques des plaques photographiques. Si l'on augmente le temps d'exposition, on arrive à avoir — 3 et — 4, mais — 1 et — 2 sont noyées dans le voile produit par la surexposition de 0. Pour obtenir — 5 avec un noircissement de $\log \frac{J_0}{J} = 0,1$ il faut prolonger l'exposition au point de faire disparaître toutes les autres raies sous le voile produit par la surexposition des raies plus intenses (V. fig. 5).

Ainsi les valeurs données dans ce tableau sont-elles simplement des valeurs relatives.

TABLEAU I

raie	λ	$\Delta\lambda$	ν	$\Delta\nu$	Int. C. H.	Int. quartz
o	5461		18307		20	20
		62		206		
— 1	5400		18513		0,9	2
		61		212		
— 2	5339		18725		1	1
		60		212		
— 3	5279		18937		0,1	0,1
		59		214		
— 4	5220		19151		0,4	0,5
		60		223		
— 5	5160		19374			0,1

Le mécanisme de l'excitation des raies anti-Stokes. — L'acceptation de l'hypothèse présentée plus haut [hypothèse (c)], nous oblige à chercher les raies d'absorption de I_2 qui peuvent coïncider dans le spectre avec la raie verte de Hg. Ces raies doivent être le résultat de l'absorption 5461 par des molécules de I_2 appartenant à des niveaux de vibration de l'état électronique normal dont le nombre quantique v'' peut aller jusqu'à 5. Nous avons rappelé que sauf la bande correspondant au passage $v'' = 1 \rightarrow v'' = 29$, le spectre d'absorption ne révèle pas l'existence de telles bandes.

Passage $v'' = 0 \rightarrow v'' = 26$. — La tête de bande qui résulte de cette transition se trouve à $\nu_t (0 : 26) = 18\,320,9$, les deux raies appartenant à cette bande et qui sont couvertes par la raie excitatrice ont les nombres quantiques de rotation respectivement égaux à $\bar{J}' = 34$ et $J' = 29$. Ces

valeurs ont été obtenues expérimentalement par l'étude des spectres d'absorption et de résonance. Les calculs donnent les mêmes valeurs. La raie déterminée par $v'' = 0$, $v' = 26$ et $J' = 34$ est l'origine du spectre de doublets obtenu avec une excitation d'un arc C. H. dont les raies d'émission conservent leur structure hyperfine. La raie ⁽¹⁾ P (29) est excitée aussi mais très faiblement dans ce cas. Elle est excitée complètement par la raie élargie d'un arc en quartz.

Le spectre de résonance, dans le cas de ces deux raies, ne doit pas contenir des raies anti-Stokes parce que $v'' = 0$.

Passage $v'' = 1 \rightarrow v' = 29$. — Cette transition est observable en absorption. La bande qui en résulte a sa tête déterminée par ν_t (1 : 29) = 18 340. Les raies d'absorption de cette bande qui tombe sur la raie excitatrice sont R (51) et P (45).

Cette bande explique la présence de la raie — 1 dans les séries de fluorescence excitées par la raie 5 461 (V. Loomis, *op. cit.*).

Passage $v'' = 2 \rightarrow v' = 32$. — Cette transition et les autres dont il sera question dans les pages suivantes, ne sont plus observables dans le spectre d'absorption. Les données qui suivent sont des valeurs calculées.

Le calcul se base sur le raisonnement suivant : les bandes d'absorption de la vapeur de I_2 sont dégradées vers le rouge ; il s'agit donc de calculer des têtes de bandes avec une fréquence plus grande que la fréquence de la raie excitatrice et avec $v'' = 2, 3, 4, 5$.

A cet effet nous avons employé la formule établie par

(¹) (La grande lettre indique la branche à laquelle appartient la raie respective et le nombre désigne la valeur de J' ; c'est la notation actuelle).

Mecke et corrigée par Loomis. Cette formule donne les fréquences des têtes de bandes en fonction des nombres quantiques $v''v'$ admis actuellement.

La relation est la suivante :

$$(1) \quad \nu_t(v', v'') = 15\,597,7 + (126,59 v' - 0,755 v'^2 - 0,0033 v'^3) - (213,76 v'' - 0,596 v''^2 - 0,0021 v''^3).$$

Il s'agit de savoir dans quelle mesure on peut remplacer l'origine ν_0 de la bande par la fréquence ν_t . Un calcul facile montre que le nombre quantique de rotation de la raie qui se trouve au point de rebroussement de la branche R est donné par l'expression : $J = \frac{B''}{B' - B''} = - \frac{B''}{C}$ (2)

B a la signification connue : $B = h/8\pi^2 c I$.

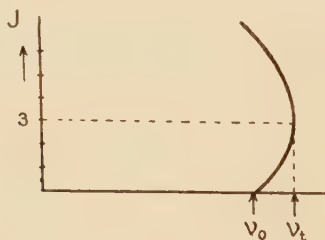


Fig. 7.

Dans les bandes qui nous intéressent, l'expression (2) prend une valeur voisine de 3 (V. fig. 7). Ce qui donne une valeur négligeable à la différence ν_0 et ν_t (de l'ordre de $0,05 \text{ cm}^{-1}$). C'est une quantité qui n'a pas d'importance pour les considérations qui suivent.

A l'aide de la formule (1) on peut dresser le tableau suivant des têtes de bandes dont la fréquence est plus grande que $18\,307,5 \text{ cm.}$ et dont les v'' ont les valeurs : 2, 3, 4, 5.

TABLEAU II

Raie excitatrice $\nu = 18307$ (5461)

ν'	ν''	$\nu_t \text{ cm}^{-1}$	$\nu_t - \nu$
26	0	18320	13
29	1	18340	33
32	2	18342	35
35	3	18326	19
39	4	18345	38
43	5	18315	8

La distance entre deux niveaux de vibration, exprimée en cm^{-1} est donnée par la relation :

$$(3) \quad dG\left(\nu + \frac{1}{2}\right) = G(\nu + 1) - G(\nu) = \omega_e - 2x_e \omega_e(\nu + 1) + \dots$$

Si l'on remplace dans cette formule la quantité ω_e et $x_e \omega_e$ par leurs valeurs correspondant aux niveaux ν' et ν'' on obtient les expressions suivantes :

$$(4) \quad \Delta G'\left(\nu' + \frac{1}{2}\right) = 128 - 2 \times 0,834(\nu' + 1) + \dots$$

$$\Delta G''\left(\nu'' + \frac{1}{2}\right) = 214,26 - 2 \times 0,592(\nu'' + 1) + \dots$$

A l'aide de ces relations on peut calculer les espacements des niveaux ν' et ν'' pour les nombres quantiques donnés par

le tableau. Le schéma de l'excitation des raies anti-Stokes par la raie 5461 est donné par le graphique suivant (fig. 8) :

Les niveaux de vibration de ce diagramme sont dessinés à l'échelle. On remarque la raie excitatrice devrait produire une excitation, d'après l'échelle, dans la bande (5 : 41) et non (5 : 43) comme il résulte de la formule (1). Ce fait est

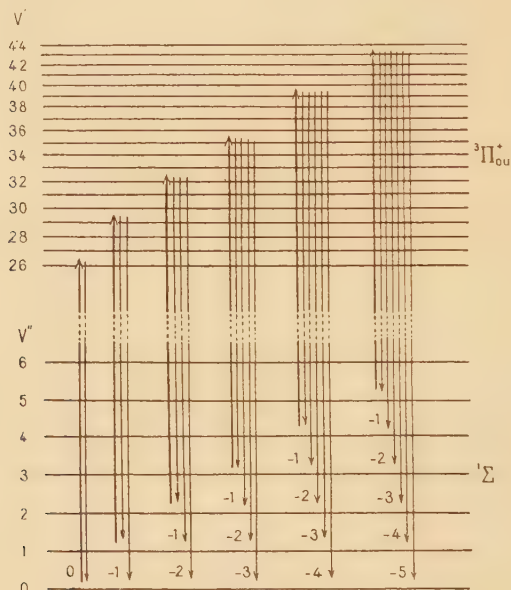


Fig. 8.

dû à l'extrapolation commise dans l'utilisation de la relation (1) pour le calcul de $\nu_i(5 : \nu') \geq 18\,307,5$. D'autre part les expressions dG elles-mêmes comportent une certaine extrapolation. Si l'on cherche à resserrer davantage les intervalles dG' , on est obligé de prendre une valeur plus grande pour $\kappa'_e \omega'_e$ ou plus petite pour ω'_e ; mais dans les deux cas la formule (1) donnera des valeurs encore plus grandes pour ν' (Cela à cause des relations bien connues :

$\omega'_e = a' + b' + 3/4 c$ et $\kappa'_e \omega_e = b' + 3/2 c'$ ou a' et b' sont les coefficients de $\bar{\nu}'$ et ν'^2 dans la formulè (1)).

Il résulte de ce que nous venons de dire que la non coïncidence signalée plus haut, entre le graphique et la formule (1) provient des extrapolations commises dans l'utilisation de cette formule et de la formule (4), à la fois.

Le tableau II donne les têtes des premières bandes avec $\nu'' = 1, 2, 3, 4, 5$, et dont les têtes ont des fréquences plus grandes que la raie excitatrice. On peut calculer des bandes avec des ν' plus élevés et les mêmes ν'' , et dont les raies peuvent être excitées par 5461. Mais l'espacement $\Delta\nu$ donné par le tableau I est suffisamment régulier pour écarter l'hypothèse d'une excitation des raies d'absorption appartenant à des bandes dont les têtes seraient plus éloignées de la raie excitatrice. En effet de telles raies auront des valeurs de J' donnant des valeurs $\Delta\nu$ plus grandes ou plus petites que celles qu'on trouve dans le tableau I.

Les $\Delta\nu$ du tableau indiquent des J' qui ne dépassent pas 60, comme nous allons le voir d'ailleurs plus loin (p. 27, tabl. III).

De plus les bandes plus éloignées sont moins intenses et leurs raies sont plus espacées dans la région de la raie excitatrice. Donc la probabilité de leur excitation est plus petite que pour les bandes qui sont proches.

Les valeurs des J' des raies d'absorption qui tombent sur la raie excitatrice et appartiennent aux bandes données par le tableau II peuvent être calculées à l'aide de la relation :

$$(5)^{(1)} \quad \nu = \nu_0 - B'' \pm 2B''J' + CJ'^2$$

où ν est la fréquence de la raie d'absorption excitée et ν_0 l'origine de la bande à laquelle appartient cette raie.

Le système des bandes d'absorption de I_2 est donné en fonction des fréquences des têtes des bandes. Nous avons montré (p. 22) que les origines des bandes et leurs têtes se

(1) Voir : L. A. TURNER, *Zeits. f. Phys.*, 65, 1930, p. 480.

confondent presque dans le spectre d'absorption de I_2 . Pour être plus exact on peut écrire la relation (5) en fonction de la fréquence ν_t de la tête de la bande en observant, avec Turner, que l'on a : $\nu_t = \nu_0 - B'' - \frac{B''^2}{C}$, d'où l'on tire la valeur ν_0 .

La formule (5) devient : $\nu = \nu_t + \frac{B''^2}{C} + 2B''J' + CJ'^2$
d'où :

$$J' = \frac{\pm \sqrt{C(\nu - \nu_t) + B''}}{-C} \quad (6)$$

Il ne reste plus qu'à remplacer dans la formule (6) les lettres ν_t , B'' et C par les valeurs correspondant aux bandes qui nous intéressent.

La valeur de ν est la même dans tous les cas, puisqu'elle est égale à la fréquence 18307,5 cm. de la raie excitatrice.

Les relations qui donnent les valeurs de B' et B'' (et donc de $C = B' - B''$) ont été établies par Mecke, Loomis et Turner à partir de l'analyse du spectre d'absorption de I_2 .

Ces relations sont les suivantes :

$$B' = 0,029064 - 0,0001538 \times v' - 0,00000147 \times v'^2$$

et (7) :

$$B'' = 0,03730 - 0,00012 \times v''.$$

On sait que la variation de $B = \frac{h}{8\pi^2 CI} = 27,66 \times 10^{-10} / \text{cm}^{-1}$ en fonction de v exprime la variation du moment d'inertie $I = \mu r^2$, et donc la variation de la distance moyenne r des noyaux des deux atomes dans la molécule pour les différents niveaux de vibration dans lesquels la molécule peut se trouver.

A l'aide des relations (6) et (7) nous pouvons calculer les J' des raies d'absorption ayant la fréquence de la raie excitatrice et appartenant aux bandes données par le tableau (II).

Les signes + ou — de la formule (6) indiquent une excitation dans une branche R ou P du diagramme de Fortrat. De même les valeurs $\pm \Delta\nu$ indiquent la séparation des doublets de résonance dans le premier membre de la série qui résulte de cette excitation. Les signes $\pm$ montrent que la composante du doublet a une fréquence plus grande ou plus petite que la raie d'absorption excitée.

TABLEAU III

ν_i cm ⁻¹	ν'	ν''	J'		$\Delta\nu$ cm ⁻¹	
			R	P	—	+
18320	26	0	34,6	29	5,1	4,3
18340	29	1	50	45,5	7,6	6,7
18342	32	2	58,2	52	8,6	7,7
18326	35	3	37,7	32,5	5,5	4,7
18345	39	4	51,5	46	7,5	6,8
18315	43	5	24	19	3,5	2,8

Les données du tableau (III) nous permettent de tracer approximativement les paraboles de Fortrat pour les bandes respectives. La figure 9 représente ces diagrammes. En abscisses sont portées les fréquences en cm⁻¹. En ordonnées on a porté les valeurs de J' . La droite tracée parallèlement à l'axe des ordonnées et définie par la fréquence 18 307,5 représente par sa position et largeur la raie excitatrice 5 461. Elle

représente la raie élargie d'un arc en quartz que nous avons employé. Sa largeur spectrale, qui constitue un petit fond continu, est de l'ordre de $\approx 1 \text{ cm}^{-1}$. La même raie émise par l'arc C. H. ne peut pas être représentée à l'échelle du diagramme à cause de sa structure hyperfine; sa composante principale a une largeur spectrale de l'ordre de $\approx 0,3 \text{ cm}^{-1}$. Nous insisterons sur ces détails plus loin.

Nous rappelons la remarque faite plus haut (p. 12), que la différence entre ces deux sortes d'excitation se fait sentir sur la répartition des intensités dans les spectres de réso-

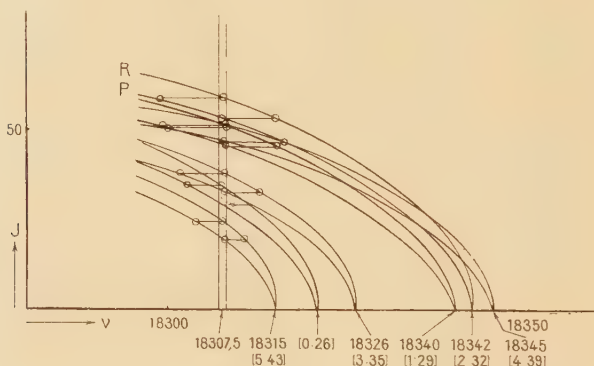


Fig. 9.

nance respectifs. Le rapport des intensités des raies — 1 et — 2 est différent suivant que la raie excitatrice est élargie ou qu'elle conserve sa structure hyperfine. Ce phénomène est compréhensible, du moment que la forme et l'étendue de la raie excitatrice, de même que la répartition intérieure de l'intensité sont différentes dans les deux cas. Le fait que le rapport des intensités des raies — 1 et — 2 change avec l'excitation est une preuve certaine que *ces deux raies n'ont pas comme origine une même raie d'absorption*. Il est sûr qu'elles résultent de raies d'absorption appartenant à des bandes différentes. En effet la raie — 1 est certainement due

à la bande $v'' = 1 \rightarrow v' = 29$ comme l'a montré Loomis, tandis que la raie — 2 demande une bande avec $v'' = 2$ au moins. Quant aux autres raies anti-Stokes, il est très probable qu'elles ne sont pas excitées dans une même bande par exemple $v'' = 4, v' = 39$. En effet il y a une probabilité *a priori* qu'une bande avec $v'' = 3$ soit excitée avant une bande avec $v'' = 4$, à cause de l'intensité plus grande d'absorption de la progression v' avec $v'' = 3$.

Le graphique (fig. 8) indique tous les cas possibles. La raie — 3 sera donc excitée plus probablement dans une bande avec $v'' = 3$ que dans une bande avec $v'' = 4$.

Sur la répartition de l'intensité dans le spectre de résonance. — La question de la répartition de l'intensité dans le spectre de résonance est un problème intéressant. On serait tenté de le traiter de la manière dont on étudie les problèmes analogues dans le cas d'un équilibre thermique genre Boltzmann. En effet les conditions dans lesquelles le spectre de résonance de I_2 est excité, sont celles qui garantissent l'établissement d'un équilibre thermique au sein de la vapeur de I_2 . La seule perturbation est celle qui est apportée par la radiation excitatrice. En effet, supposons la vapeur éclairée par un faisceau de lumière monochromatique dont la fréquence coïncide avec une des fréquences propres d'absorption des molécules qui constituent le gaz. Les molécules, au nombre de :

$$(8) \quad N_1 = N e^{-\frac{E_1}{kT}}$$

qui sont capables d'absorber cette radiation, sont portées de l'état E_1 à un état activé dont l'énergie est déterminée par la fréquence absorbée : $E_2 = E_1 + h\nu$. A l'instant où a lieu cette absorption, la distribution initiale du type Maxwell-Boltzmann est perturbée. Les molécules portées à l'état excité reviennent en émettant de la lumière (si les conditions de

l'expérience le permettent) à l'état normal, lequel n'est pas nécessairement l'état initial. Donc *des états* d'énergie autres que l'état initial gagnent en molécules aux dépens de celui-ci. L'état initial disparaîtrait et la fluorescence aussi, si l'équilibre initial ne se reconstituait pas dans un intervalle de temps inobservable. Cette reconstitution se fait probablement par l'effet des chocs.

Calculons les intensités des raies anti-Stokes suivant la méthode classique. L'intensité est proportionnelle à deux facteurs : probabilité *a priori* de passage et facteur de Boltzmann.

La probabilité de transition dépend des nombres quantiques de rotation des deux niveaux qui entrent en considération dans l'émission de la raie considérée. Quant au facteur de Boltzmann, nous allons l'appliquer, non pas au niveau initial qui est le niveau *excité*, mais au niveau normal dont les molécules sont tirées par l'absorption de la lumière et portées aux niveaux excités considérés. En effet, les molécules d'un niveau excité proviennent, par l'absorption de la lumière, d'un des niveaux électroniques normaux. Nous ne pouvons pas appliquer la loi de Boltzmann au *niveau excité* parce qu'il n'est pas régi par cette loi. Mais le nombre des molécules qui s'y trouvent est proportionnel au nombre des molécules qui constituaient le niveau initial correspondant. Le facteur de proportionnalité est le coefficient d'absorption, qui est constant. C'est donc au niveau initial d'absorption correspondant à chaque raie anti-Stokes que nous appliquerons le facteur de Boltzmann pour le calcul des intensités de ces raies.

L'intensité d'une raie dans une bande du type simple à deux branches est donnée par la relation :

$$(9) \quad \text{Int.} = C(J' + J'' + 1)e^{-\frac{E}{kT}}$$

où k est la constante de Boltzmann et C , pratiquement, une constante.

Comme nous l'avons rappelé plus haut, nous considérons que les raies anti-Stokes excitées correspondent à des bandes différentes. L'énergie dans l'expression (9) sera donc composée de l'énergie de vibration et de l'énergie de rotation. Si nous exprimons toutes ces énergies en cm^{-1} et T en degrés centigrades, on obtient :

$$(10) \quad \text{Int.} = C(J' + J'' + 1)e^{-\frac{\omega_v''\left(v'' + \frac{1}{2}\right) - \dots + B_v''J''(J'' + 1) \dots}{0,7 \times T}}$$

L'énergie dans le facteur de Boltzmann se rapporte, comme nous avons dit plus haut, aux niveaux initiaux des bandes d'absorption qui sont données par le tableau II et dont la présence est nécessaire pour l'interprétation des raies anti-Stokes.

Utilisant les valeurs de J' , J'' , ω_v'' , v'' et B_v'' calculées plus haut et faisant $T = 273 + 23$, on obtient le tableau suivant :

TABLEAU IV

raie	J'	J''	$J' + J'' + 1$	$E''_{v+r/hc}$	Intensité
— 1	47	47	95	419	$13 \times C$
— 2	55	55	111	661	$5 \times C$
— 3	35	35	71	795,5	$1,71 \times C$
— 4	49	49	99	1056	$0,707 \times C$
— 5	22	22	45	1197	$0,166 \times C$

Dans ce tableau on a pris pour J' la valeur moyenne des J' donnée par le tableau III pour les deux branches P et R d'une même bande.

Pour J'' , on a fait la même chose. Les intensités sont calculées dans l'hypothèse que chaque raie anti-Stokes est excitée dans une bande différente. C'est-à-dire — 1 excitée dans la bande (1 : 29), — 2 excitée dans la bande (2 : 32), etc., etc.

Si nous comparons les valeurs données par ce tableau avec les valeurs données à la page 19, on constate qu'il n'y a pas d'accord même qualitatif entre ces deux séries de valeurs. Notamment, on ne peut pas obtenir avec la formule (10) une raie — 4 plus intense que la raie — 3. La raison en est que dans la formule (10) on a pris comme probabilité de passage simplement le facteur $J' + J'' + 1$ qui est le poids statistique principal ($2J + 1$) des deux niveaux de rotation.

La mécanique ondulatoire entend par probabilité de passage l'expression plus compliquée suivante :

$$\int \varphi' \varphi'' d\mathfrak{V}$$

où φ' et φ'' sont les fonctions d'onde des deux états entre lesquels a lieu la transition et $d\mathfrak{V}$ est l'élément de volume de l'espace de l'extension en phase, dans lequel les deux fonctions sont localisées à un moment donné.

Les alternances d'intensité du spectre de résonance de I_2 ne peuvent pas être interprétées autrement que par des résonances entre les deux fonctions d'ondes dans un même élément de volume.

Nous appliquerons plus loin la relation au calcul des intensités dans le spectre de résonance de I_2 .

Les raies anti-Stokes excitées par les raies jaunes de Hg. —
Les séries de résonance excitées dans la vapeur de I_2 par les

raies 5 770 et 5 790 de Hg ont des intensités beaucoup plus faibles et sont moins régulières que les séries excitées par la raie verte. Elles sont moins intenses, parce que l'absorption de la vapeur de I_2 est moins intense dans cette région spectrale. Elles sont moins régulières parce que l'excitation est plus compliquée que dans le cas étudié plus haut. Examinées avec un spectrographe à échelons, et à travers un ballon à I_2 chauffé, les deux raies jaunes, émises par un arc en quartz, apparaissent sillonnées par des raies d'absorption plus fines et plus nombreuses que dans le cas de la raie verte. Pour obtenir une excitation avec les raies jaunes seulement, on peut utiliser les filtres indiqués par Wood. Pourtant la raie verte passe toujours à travers les filtres et la série de résonance qu'elle excite se retrouve sur les plaques, encore plus intense que les séries excitées par les raies jaunes. Ces dernières sont encore affaiblies elles-mêmes par le filtre.

Les raies anti-Stokes excitées par la raie $17\,327\text{ cm}^{-1}$ (5 770). — Avec une source excitatrice constituée par un arc Cooper-Hewitt en verre, Wood et Warfield n'ont trouvé aucune raie anti-Stokes dans la série de résonance produite par la raie 5 770. Par contre avec une raie large (émise par un arc en quartz), Wood a trouvé un membre négatif de la série, à 5 701 U. A. environ.

Avec le système d'éclairage décrit à la page 9 (fig. 1), nous avons pu mettre en évidence comme dans le cas de la raie verte, plusieurs raies anti-Stokes. Avec la dispersion moyenne dont nous disposons ces raies se trouvent placées, en majorité, près des raies positives, beaucoup plus fortes, de la série excitée par la raie verte. D'après les microphotogrammes, il semble que leurs intensités sont moins variables le long du spectre que dans le cas de la série de résonance excitée par la raie 5 461.

Le tableau suivant donne les positions de ces raies.

TABLEAU V

raie	λ	$\Delta\lambda$	$\nu \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\nu$
o	5770	71	17326	216
— 1	5699 5692*		17542 17562*	
— 2	5633	66		205
			17747	
— 3	5570	63		201
			17948	
— 4	5503	67		216
			18166	
— 5	5438	65		218
			18384	
— 6	5372	66		225
			18609	

La dispersion moyenne du spectrographe qui nous a servi et la faible intensité des raies examinées, n'ont permis de mesurer ces longueurs d'onde qu'à ± 2 U. A. près.

La raie — 1 présente un intérêt spécial. La longueur d'onde, marquée par un astérique, fixe la position de cette raie avec l'excitation d'un arc C. H. Avec l'excitation d'un arc en quartz, une autre raie, 5699, plus intense, apparaît à côté de 5692, qui est plus faible dans ce cas. La séparation de ces deux raies est de l'ordre de $\approx 20 \text{ cm}^{-1}$. Cette valeur, est explicable, si l'on admet une excitation dans des bandes différentes et avec des J' très grands (de l'ordre de ≈ 150). Il faut admettre le plus que les doublets de résonance ne sont pas complets. Autrement, en effet, il n'y aurait pas sur les clichés d'espace libre entre les deux raies ou groupes de raies. Ce fait n'est pas impossible puisque Wood a trouvé le doublet d'ordre zéro de cette série incomplet.

Bandes d'absorption excitées par 17 327 (5 770). — Le spectre d'absorption ne révèle dans la région spectrale de la raie excitatrice que des bandes avec $v'' \leq 2$. Or, comme dans le cas de la série de résonance excitée par raie 5 461, on est obligé d'admettre l'existence dans cette région spectrale de bandes avec au moins $v'' = 6$ pour l'interprétation des raies

TABLEAU VI

v'	v''	ν_l	J'		$\Delta\nu$	
			R	P	—	+
27	5	17336	29,3	23,6	4,2	3,4
22	3	17346	42,7	36,6	6,3	5,4
30	6	17366	56,3	50,5	8,2	7,3
20	2	17377	68,6	62,2	10,3	9,2
25	4	17393	76,5	71	11,2	10
18	1	17399	80,3	73,8	11,9	10,9
28	5	17424	89	83	13,2	12,1
23	3	17433	96,3	90	14	13,2
21	2	17467	111,9	105,6	16,6	15,7
19	1	17495	123,2	116,8	18,3	17,4
20	1	17589	152	145,7	22,6	21,6

anti-Stokes. Ces bandes ne sont pas observables en absorption. Le calcul des fréquences des têtes de ces bandes se fait à l'aide de la formule (1). Les bandes avec $v'' \leq 2$ sont tirées d'un travail de Turner (1). Nous avons calculé dans le tableau ci-dessous les bandes de $v'' = 2$ à $v'' = 6$.

Pour les mêmes raisons qui ont été exposées dans le cas de la raie verte, nous donnons seulement les plus proches de la raie excitatrice.

Enfin, en utilisant la méthode de calcul déjà exposée, nous avons calculé aussi les valeurs de J' des raies d'absorption excitées et la séparation des doublets qui en résultent. Les valeurs sont données pour le membre d'ordre zéro des séries respectives de résonance.

Ce tableau montre que J' peut atteindre des valeurs élevées. La séparation des composantes des doublets de résonance peut prendre de ce fait des valeurs notables. Par exemple les valeurs J' des raies excitées dans la bande ($v'' = 1 : v' = 20$), sont respectivement 152 et 145. La séparation des composantes des doublets qui en résultent est respectivement de $22,6 \text{ cm}^{-1}$ et $21,6 \text{ cm}^{-1}$.

La répartition des molécules dans les niveaux de rotation suivant la loi de Boltzmann, ne s'oppose pas à des nombres J si élevés. En effet l'énergie de rotation d'une molécule est donnée par : $T = hBJ(J + 1)$. Si nous remplaçons dans cette formule les données correspondant au niveau initial de la bande ($v'' = 1 : v' = 20$) on trouve une valeur de l'énergie, exprimée en volts, de l'ordre de 0,085 volts. Cette valeur représente à peu près quatre fois l'énergie moyenne de rotation de la molécule à la température ordinaire. Un nombre assez grand de molécules se trouve donc dans cet état d'énergie de rotation.

Les raies anti-Stokes excitées par 17 264,4 (5 792). — L'excitation n'est pas plus simple dans ce cas que dans le cas

(1) *Loc. cit.*

précédent. La structure hyperfine de la raie excitatrice est plus complexe que la structure de la raie 5 770. Il en résulte que les raies de fluorescence excitées avec une lampe C. H. sont distribuées irrégulièrement le long du spectre, l'excitation se rapportant à des bandes multiples et différentes.

La même irrégularité se constate aussi parmi les membres positifs de cette série. D'après Wood, les raies + 1 et + 2 sont séparées par 65 Å. tandis que entre 0 et + 1, il y a 77 Å.

Wood a mis en évidence avec l'excitation d'une lampe C. H. deux raies anti-Stokes dans cette série : — 1 (5 722 et 5 723), et — 2 (5 658,6 et 5 660,3). Avec le même montage que dans le cas précédent, nous avons trouvé les raies anti-Stokes données par le tableau suivant :

TABLEAU VII

raie	λ	$\Delta\lambda$	$\nu \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\nu$
0	5790	64	17266	193
— 1	5726		17459	
— 2	5660	66	17662	203
— 3	5604	56	17839	177
— 4	5548	56	18019	180
— 5	5484	64	18229	210
— 6	5418	66	18451	222

On constate, comme dans la partie positive du spectre, les mêmes irrégularités dans l'espacement des raies. Ce fait peut être facilement interprété, si l'on considère que les raies d'absorption qui tombent sur la raie excitatrice appartiennent à des bandes très différentes. Il en résulte qu'une bande avec un ν'' donné ne participe pas à l'excitation d'un nombre ν'' des raies anti-Stokes et que par conséquent les différents membres négatifs sont constitués par des doublets dont l'origine est différente pour une même raie anti-Stokes et aussi différente pour deux raies anti-Stokes successives. L'excitation avec une lampe en quartz ne change pas l'aspect de la série de fluorescence, sauf de légères modifications dans les rapports des intensités. Nous allons montrer, en effet, plus loin, que la raie excitatrice à structure hyperfine émise par la lampe C. H., excite presque le même nombre de raies d'absorption que la raie excitatrice élargie émise par un arc en quartz. Il en est ainsi du moins pour les raies d'absorption observables.

Bandes d'absorption excitées par 17 264 (5 792). — Comme dans le cas précédent le spectre d'absorption de I_2 ne montre dans la région spectrale de la raie excitatrice, aucune bande avec $\nu'' > 2$. Pourtant les raies anti-Stokes données par le tableau (VII) nous obligent à admettre l'existence de bandes avec $\nu'' = 6$ dans cette région spectrale.

La détermination de leur position se fait à l'aide de la formule (1). Les bandes avec $\nu'' \leq 2$ ont été calculées par Turner. Nous avons calculé dans le tableau qui suit les bandes de $\nu'' = 2$ à $\nu'' = 6$ (V. tableau VIII).

Comme dans le cas précédent, nous nous bornons à donner les bandes dont les têtes sont, vers les grandes fréquences, proches de la raie excitatrice.

Le tableau comprend aussi les valeurs de J' des raies d'absorption couvertes par la raie 17 246. De même on donne les valeurs de $\Delta\nu$ qui représentent la séparation des doublets

TABLEAU VIII

ν'	ν''	ν_l	J'		$\Delta\nu$	
			R	P	—	+
29	6	17290	47,5	41,5	6,8	6,0
24	4	17310	64	58	9,4	8,5
27	5	17336	77,8	72,5	11,1	10,4
22	3	17346	85,3	79,3	12,2	11,4
30	6	17366	89	84	12,8	12
20	2	17377	101,8	95,4	15,1	14,1
25	4	17393	104,5	98,7	15,3	14,4
18	1	17399	112,3	105,8	16,7	15,8
28	5	17424	114	108	16,8	16
23	3	17433	121	115	17,8	17
21	2	17467	134	127,7	19,8	18,9
19	1	17495	145	138,6	21,5	20,6
20	1	17589	169,1	162,8	25,1	24,2

de rotation des membres d'ordre zéro des séries de résonance qui en résultent. On remarquera que la majorité des raies d'absorption excitées par 5 790 appartiennent déjà aux bandes qui se trouvent dans la région de la raie 5 770.

En comparant l'espacement des raies d'absorption et la largeur de la raie excitatrice, on voit comme dans le cas précédent, que l'excitation de plus de deux raies appartenant à une même bande est impossible. Dans le cas d'une excitation

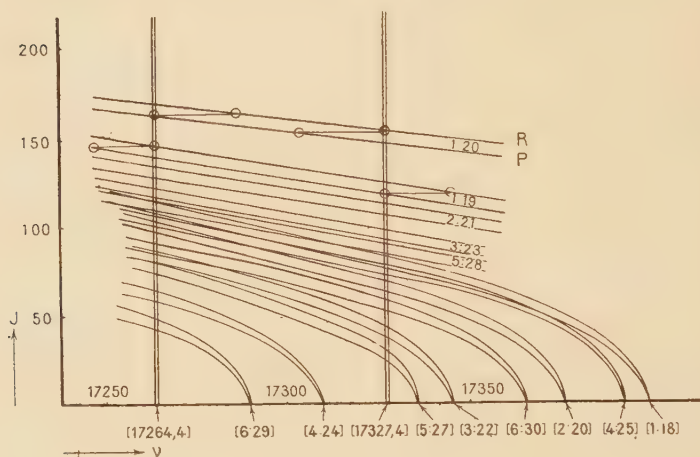


Fig. 10.

C. H. les possibilités sont encore réduites par la structure hyperfine de la raie excitatrice.

En effet, les composantes de ces raies ne sont pas élargies et ne s'unissent pas pour former un fond continu comme dans le cas de l'émission d'un arc en quartz.

Les données des tableaux VI et VIII nous permettent de tracer approximativement les paraboles de Fortrat pour les bandes considérées. La figure 10 représente ces diagrammes.

En abscissess ont portées les fréquences en cm^{-1} . En ordonnées les J' . Les deux droites tracées parallèlement à l'axe

des ordonnées représentent par leurs positions et largeurs les raies excitatrices 17 264 et 17 327. Il s'agit des raies excitatrices élargies émises par l'arc en quartz. Les mêmes raies émises par l'arc C. H. ne peuvent pas être représentées sur le diagramme à cause de l'échelle trop petite du dessin qui empêche de reproduire les composantes de structure hyperfine. Nous reprendrons cette question plus loin (p. 53).

CHAPITRE III

Recherches sur le spectre d'absorption.

Avec un spectrographe à réseau. — Dans les pages précédentes nous avons accepté, pour arriver à interpréter les raies anti-Stokes, l'existence de bandes d'absorption qui ne sont pas observables. Leur absence proviendrait de leur extrême faiblesse ; elle pourrait aussi résulter de leur coïncidence avec d'autres bandes. Les valeurs données dans le tableau II montrent que même avec une dispersion assez grande, les têtes de bandes (2 : 32) et (4 : 39) peuvent coïncider avec la tête de la bande (1 : 29) (Cette éventualité est pourtant moins probable, parce que on peut suivre le long du spectre d'absorption, les membres des différentes progressions. Les termes observables des progressions ν' avec $\nu'' > 1$ s'arrêtent loin de la raie 5461, par exemple).

Il s'agissait donc de voir s'il n'était pas possible, de prolonger ces progressions vers les courtes longueurs d'onde en renforçant leurs intensités. Il était important de faire cette étude avec une dispersion appropriée. Cette dispersion ne devait pas être trop grande parce que les bandes faibles échappent, en ce cas, à l'observation. Elle ne devait pas être trop petite pour éviter la superposition des têtes de bandes rapprochées.

Le spectre d'absorption de I_2 . — *Considérations générales.* — Le spectre d'absorption de la vapeur de I_2 est constitué par des progressions ν' . A la densité correspondant à la température normale, l'absorption est très faible. Pour faire

apparaître les bandes, on chauffe le ballon en verre qui contient quelques petits cristaux d'iode. Le système de bandes qui apparaît et, qui s'étend dans le visible entre 5 000 Å et 7 000 Å appartient à un passage électronique caractérisé par les symboles ⁽¹⁾ : ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^3\Pi_{uo}^+$, d'après Mulliken. Les progressions des bandes suivent la formule générale établie par Deslandres. Dans le diagramme de Fortrat, elles sont représentées par deux branches R et P.

L'analyse du spectre d'absorption a permis d'établir la formule empirique, qui a été donnée plus haut :

$$\nu_t = 15\,597,7 + (126,59 \nu' - 0,755 \nu'^2 - 0,0033 \nu'^3) - (213,76 \nu'' - 0,596 \nu''^2 - 0,0021 \nu''^3). \quad (1)$$

Cette formule donne les fréquences des têtes de bandes. La relation théorique, qui donne les origines des bandes, s'écrit :

$$(11) \quad \begin{aligned} \nu_0 = \nu_e + & \left[\omega'_e \left(\nu' + \frac{1}{2} \right) - x'_e \omega'_e \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^2 + y'_e \omega'_e \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \right] \\ & - \left[\omega''_e \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) - x''_e \omega''_e \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^2 + y''_e \omega''_e \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \right] \end{aligned}$$

Cette formule peut s'écrire aussi sous la forme suivante :

$$(12) \quad \nu_0 = \nu_0^{(0,0)} + [a' \nu' - b' \nu'^2 + c' \nu'^3 + \dots] - [a'' \nu'' - b'' \nu''^2 + c'' \nu''^3 + \dots]$$

$\nu_0^{(0,0)}$ désigne l'origine de la bande ($\nu'' = 0 \rightarrow \nu' = 0$), c'est-à-dire $\nu_0^{(0,0)} = \nu_e + G'(0) - G''(0)$.

⁽¹⁾ La notation est celle qui est employée actuellement; les majuscules indiquent la valeur du moment électronique orbital résultant; zéro pour Σ ; un pour Π ; etc. Les indices en haut et à gauche, la multiplicité du niveau respectif. Les autres indices seront expliqués plus loin (V. les livres cités à la partie bibliographique. Voir aussi MULLIKEN, *Rev. of Mod. Phys.*, **4**, 17, 1932).

La relation (12) est comparable avec (1). En effet, pour les grandes variations de $\omega'_e - \omega''_e$ les têtes des bandes sont à quelques raies (2 ou 3 dans le vert $= 0,05 \text{ cm}^{-1}$) de l'origine, comme nous l'avons vu plus haut. Ainsi les relations (1) et (12) sont très près l'une de l'autre. Ces formes sont pratiques à cause de leur simplicité. Elles ont le désavantage de ne pas mettre en évidence directement les quantités théoriques importantes ω'_e et ω''_e comme le fait la relation (11).

Pour très peu de bandes, il est nécessaire d'aller au delà du coefficient $y_e \omega_e$. Dans beaucoup de cas, ce coefficient est même trop petit pour être déterminé par les données de l'expérience. On le calcule le plus souvent par la méthode des moindres carrés. Si un niveau de vibration est perturbé, c'est-à-dire si son énergie n'est pas représentée par :

$$(13) \quad G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - x_e \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + y_e \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots$$

toutes les origines des bandes qui comprennent ce niveau perturbé seront déviées de leurs positions régulières indiquées par (11) ou (12). A la page 23 nous avons vu que la relation (1) donnait des fréquences trop grandes, à partir d'un v' assez élevé. Les niveaux de vibrations sont en réalité plus rapprochés.

L'énergie de vibration pour un état électronique donné atteint la valeur minimum :

$$G(0) = \frac{1}{2} \omega_e - \frac{1}{4} x_e \omega_e + \frac{1}{8} y_e \omega_e \text{ pour } v = 0.$$

L'énergie de vibration zéro demanderait $v = -\frac{1}{2}$. Dans l'ancienne mécanique quantique on avait $G(0) = 0$. Aucune distinction n'était faite entre ω_e et ω_0 .

Nos recherches. — Nos recherches ont été poursuivies avec un réseau concave de 6 m. 40 de rayon. Il était installé à

Bellevue, dans le puits vertical du laboratoire du grand électro-aimant de l'Académie des Sciences. Les spectres ont été obtenus dans le premier ordre d'un montage à lentille collimatrice ou d'un montage Eagle. Le premier montage donnait une dispersion moyenne de 4,5 Å/mm. Le second donnait, entre λ 4 000 et λ 7 000, une dispersion de 2,5 Å/mm. Le pouvoir séparateur était $\frac{\lambda}{d\lambda} = m.n = 80\,300$ dans ce premier ordre.

Les tubes à I_2 étaient de petits ballons en verre, de 2 cm. de diamètre, qui contenaient quelques cristaux d'iode. Le vide était de l'ordre de 0,1 mm. Hg. Le chauffage des tubes était assuré par un four à résistance électrique. Les températures obtenues étaient comprises entre 40° C. et 450° C.

Les plaques photographiques employées étaient pour la région allant de 3 500 Å à 5 700 Å, des plaques Lumière et Agfa isochromes; pour la région allant de 5 700 Å à 7 000, des micropanchromatiques Lumière et Agfa superpan.

Nous avons fait l'analyse des têtes de bandes du spectre d'absorption entre 5 000 Å et 7 000 Å. Le relevé obtenu a été comparé à celui de Mecke, qui donne les positions des têtes des bandes et qui est le plus complet sur ce sujet. La comparaison nous a montré que notre tableau contenait environ 20 têtes de bandes de plus que celui de Mecke, dans le même intervalle spectral. Nous avons mesuré à quelques cm^{-1} les positions des têtes de ces bandes. Les unes avaient été observées par Mecke, mais n'avaient pas été mesurées; d'autres lui avaient échappé. Les premières coïncident dans les limites des erreurs de nos mesures, avec les valeurs calculées par Mecke. Les secondes sont des bandes, inconnues jusqu'à présent, qui prolongent, vers la fin ou le commencement, les différentes progressions établies par Mecke; il en reste quelques-unes qui semblent isolées.

Le tableau suivant donne les résultats :

TABLEAU IX

ρ	ν''	ν obs. cm^{-1}	ν calc. cm^{-1}	Remarques
0	13	17110	17108	diffuse
0	14	17210	17213	très faible mais net
0	15	17318	17315	peu net
0	16	17416	17416	peu net
0	17	17512	17515	assez net
2	7	16024	16020	faible mais net
2	8	16138	16135	faible mais net
2	9	16247	16248	faible mais net
3	15	16675	16670	faible mais net
5	10	15730	15731	très faible
5	11	15845	15841	très faible
6	11	15637	15634	faible mais net
6	12	15743	15741	diffuse

Parmi les bandes isolées il y en a une à $17\,640\text{ cm}^{-1}$. Si dans la formule (1), nous posons $\nu'' = 2$ et $\nu' = 23$ nous obtenons $\nu_1(2 : 23) = 17\,644$. La bande en question fait donc partie de la progression ν' avec $\nu'' = 2$. Cette progression s'arrête à $\nu_1(2 : 20)$; les membres $(2 : 21)$ et $(2 : 22)$ manquent et c'est seulement $(2 : 23)$ qui redevient observable. Il y aurait là un effet de *résonance* des fonctions propres φ' et φ'' .

L'intensification de l'absorption de I_2 en présence des gaz étrangers. — Le point de départ de ces expériences ⁽¹⁾ se trouve dans l'observation que nous avons faite sur la différence de l'absorption d'un ballon à I_2 vide, d'air et celle d'un ballon à I_2 dans lequel il y avait de l'air à la pression atmosphérique. Nous avons repris cette étude dans des conditions plus précises. Leur but était de prolonger les progressions établies par Mecke. On pouvait supposer, en effet, que l'accroissement de l'absorption en présence de l'oxygène ou de l'azote pourrait faire apparaître des bandes que leur faible intensité rendait dans les conditions habituelles, inobservables.

A cet effet, nous nous sommes servis du spectrographe à réseau concave dont nous avons parlé plus haut, et nous avons examiné le spectre d'absorption de I_2 entre $4\,000\text{ Å}$ et $6\,700\text{ Å}$. Les ballons à I_2 renfermaient de l'oxygène ou de l'azote sous des pressions allant de 1 mm. de mercure à la pression atmosphérique. Dans ces conditions les résultats ont été les suivants :

1° Les bandes d'absorption existantes sont renforcées, mais il n'en apparaît pas de nouvelles ; 2° l'augmentation de l'absorption a lieu dans toutes les progressions ν' , mais c'est la progression avec $\nu'' = 0$ qui semble la plus affectée ; 3° l'augmentation de l'absorption croît avec ν' et ne paraît

(1) A l'époque où nous avons commencé ces expériences la communication de Loomis et Fuller n'était pas parue (*V. Phys. Rev.*, **39**, 180, 1932).

pas avoir atteint le maximum pour $\nu' = 25$ (V. le travail, cité ci-dessus, de Loomis) ; 4° dans la mesure où nous avons pu suivre dans le rouge le spectre d'absorption, il semble que cette augmentation commence aux environs de $\nu' = 6$ ou même plus bas ; 5° l'oxygène est légèrement plus actif que l'azote. Toutes ces conclusions paraissent indiquer une désactivation des molécules excitées de I_2 pendant les chocs avec les molécules étrangères. Cette probabilité de chocs est d'autant plus grande, que la molécule de I_2 a un diamètre plus grand et donc qu'elle se trouve dans un niveau de vibration plus élevé. La vie moyenne d'une molécule dans un tel niveau diminue ; il s'ensuit un élargissement des raies et, par suite de la répétition plus fréquente de l'acte d'absorption par unité de temps, un accroissement d'absorption. Il est probable que le mécanisme de cette désactivation pendant les chocs est déterminé par les champs électriques intramoléculaires, très inhomogènes, comme l'a montré J. H. Van Vleck. Nous reviendrons sur cette question plus loin (p. 80).

Recherches avec un spectrographe à échelons. — Un spectrographe à échelons nous a permis de faire des observations sur les raies des bandes d'absorptions de I_2 . Les observations sont limitées aux régions spectrales dans lesquelles se trouvent les raies du Hg, 5 461, 5 770 et 5 790 Å. utilisées pour l'excitation du spectre de fluorescence.

Montage. — Un appareil à grand pouvoir séparateur est nécessaire pour avoir les raies individuelles de I_2 à cause de la très grande proximité des niveaux de rotation de cette molécule (conséquence de son grand poids moléculaire). Le spectrographe à échelons qui nous a servi, est construit par la maison Hilger. L'échelon comprend 19 marches. Il est placé avant le prisme séparateur. La fente de l'appareil est double : une première fente verticale pour le prisme qui joue

le rôle de séparateur (monochromateur) et une seconde fente horizontale qui sert pour la mise en évidence de la structure hyperfine. Ces deux fentes sont placées l'une contre l'autre. On sait que la constance de la température est une condition essentielle dans un travail poursuivi avec un spectrographe à échelon, quand des poses photographiques très longues sont rendues nécessaires par le peu d'intensité des sources lumineuses étudiées. M. A. Poirot, professeur à l'Université de Nancy, a étudié cette question et il est arrivé à la résoudre en enfermant l'échelon proprement dit dans une boîte métallique à circulation d'eau. Il a placé ensuite tout l'appareil dans une grande boîte en bois contreplaqué à doubles parois. Dans cette boîte, sont pratiquées des fenêtres, fermées par des volets mobiles, par où on peut arriver aux commandes des réglages optiques de l'appareil. Les seules parties qui sortent de la boîte sont le châssis photographiques et les deux fentes.

Les conditions spéciales dans lesquelles nous avons travaillé, nous ont empêché d'utiliser la circulation d'eau. En effet la température de cette eau variait très faiblement, mais suffisamment pour rendre le travail ingrat. La variation de la température de la masse de verre qui constitue l'échelon a pour effet de déplacer les raies au point d'observation. Si cette variation est importante, il peut arriver, que les composantes de structure hyperfine d'une raie, balaient l'intervalle, d'un ordre d'interférence à l'ordre consécutif. Si nous nous reportons à nos observations, en saison froide, nous avons noté, pour la composante $A' + 0.07 \text{ \AA.}$, de la raie 5 461 un déplacement, en 15 minutes, qui correspondait à un accroissement de différence de marche du faisceau interférant, de l'ordre de $\approx 0.03 \text{ \AA.}$ L'accroissement de la température du verre de l'échelon, était de l'ordre de 0.011 par minute. Sur la marche du calcul voir Koch et Lunelund ⁽¹⁾.

(¹) *Annalen der Physik*, 1911.

Deux heures plus tard la hausse de température était de l'ordre de 0,001 (à 6 heures du soir), par minute.

Nous sommes arrivé à avoir une température quasi-constante pour un temps assez long, en remplissant simplement la boîte métallique de l'échelon, avec de l'eau qui ne circulait plus. Enfin on a pris toutes les mesures appropriées pour éviter les courants d'air autour de l'appareil et à l'intérieur de la boîte dans laquelle celui-ci était placé. De cette façon, nous avons pu faire, en été, des poses de plus de 20 heures. Ce qui nous a permis de photographier avec cet appareil, le spectre de fluorescence de I_2 . Pour les poses d'absorption dont il sera question plus bas, la température du milieu ambiant, ne présente pas d'importance parce que les poses sont de l'ordre de quelques secondes.

Analyse des raies de Hg. — *L'arc Cooper Hewitt.* — Les conditions de fonctionnement de cette source sont telles que les raies émises par la vapeur de mercure conservent leur structure hyperfine. Les raies qui nous intéressaient étaient les suivantes : 5 461, 5 770 et 5 790. En ce qui concerne les positions et les intensités des composantes de structure hyperfine, nos observations se sont bornées à vérifier les données publiées dans les travaux de Lunelund, Koch, etc., et plus récemment par Schüller.

Notre but était d'étudier l'effet de la structure hyperfine des raies du mercure sur l'excitation des séries de résonance de la vapeur de I_2 .

Nous avons calculé plus haut les raies appartenant aux branches P et R d'une même bande et ayant la fréquence de la raie excitatrice. Il est évident que ce calcul n'est pas rigoureusement exact. D'abord la fréquence de la raie excitatrice est, une quantité comprise entre deux limites (sa largeur). Ensuite les fréquences des têtes de bandes utilisées dans la formule (6) ne sont pas des quantités très bien définies. Il s'ensuit que les raies d'absorption calculées comme

ayant la fréquence de la raie excitatrice ont des positions différentes à l'intérieur de cette raie.

L'arc en quartz. — Dans un arc en quartz, la température plus élevée et la densité plus grande de la vapeur de Hg font disparaître la structure hyperfine des raies émises, par suite de l'élargissement des composantes. Pendant les cinq premières minutes, du fonctionnement, la structure hyperfine est encore observable ; passé ce temps, les composantes commencent à s'élargir, et en peu de temps, chaque raie prend l'aspect d'un petit fond continu.

Ce passage de la structure hyperfine au fond continu est observable sur le spectre de fluorescence, où il se manifeste par l'augmentation de son intensité. Les composantes qui s'élargissent couvrent d'autres raies d'absorption de I_2 ou arrivent à couvrir complètement des raies qui n'étaient couvertes que partiellement.

La largeur spectrale d'une raie, dans ces conditions, peut servir, comme on le voit, de fond continu pour l'étude du spectre d'absorption dans un intervalle spectral très restreint. Wood s'en est servi pour l'étude de la rotation magnétique des raies d'absorption de I_2 , qui se projettent sur la largeur spectrale de la raie 5461. Le désavantage de cette méthode consiste dans le petit domaine spectral disponible. On sait, en effet, que l'observation doit se faire dans l'intervalle compris entre deux ordres d'interférence successifs, lequel est d'habitude très petit. Il s'ensuit que le plus souvent on n'a qu'une seule raie d'absorption appartenant à une même branche d'une bande qui se trouve dans la région spectrale étudiée.

Raies d'absorption excitées par les raies de Hg. — Les raies d'absorption de I_2 sont mises en évidence en interposant, entre la source de lumière (arc C. H. ou arc en quartz) et le spectrographe à échelons, un ballon à I_2 , vidé d'air, et chauffé. L'intervalle spectral dans lequel les raies d'absorp-

tion étaient observées, était le domaine de dispersion circonscrit à un ordre d'interférence. Cet intervalle, mesuré pour la raie 5 461, était de 0,307 Å ; pour les raies 5 770 et 5 790, il était respectivement de 0,353 et 359 Å. En ondes par centimètre, on a respectivement 1,033 cm^{-1} ; 1,074 cm^{-1} et 1,085 cm^{-1} . Les observations et les clichés ont été faits dans les positions d'ordre simple et d'ordre double. Par observations, nous entendons les mesures visuelles faites à l'aide d'un oculaire à fil micrométrique qui pouvait remplacer le châssis photographique.

L'arc en quartz employé était du modèle Cotton, avec une consommation de 2,5 ampères en régime normal. Les arcs Cooper-Hewitt étaient des modèles donnés à la page 8.

Raies d'absorption excitées par la raie 5 461. — Sur le fond continu de cette raie émise par l'arc en quartz, et dont la largeur est de l'ordre de 0,96 cm^{-1} , on reconnaît avec l'échelon les raies d'absorption numérotées par Wood 2, 3, 4 et 5. Elles se présentent dans l'ordre donné par la figure 11.

Les traits en pointillé sur la figure représentent le centre des composantes principales des raies émises par la lampe C. H. Les centres des petits cercles indiquent les positions des satellites de ces raies. Les différences : (2)-(3), (3)-(4), (4)-(5), sont respectivement, 0,273 cm^{-1} , 0,180 cm^{-1} et 0,361 cm^{-1} . Si l'arc en quartz est remplacé par l'arc Cooper-Hewitt, ces raies se manifestent par l'absorption, complète ou partielle, des composantes de la raie excitatrice. En effet les raies 3 et 4 absorbent dissymétriquement les bords de la composante principale, tandis que deux autres composantes sont absorbées par les raies 2 et 5. Les largeurs des traits pleins sur la figure ne représentent pas les largeurs spectrales des raies d'absorption. On traite de la forme des raies dans le chapitre V de ce mémoire.

Les quatre raies données par la figure 11 appartiennent, d'après Loomis, à des bandes avec $v'' = 0$; il ne saurait donc

être question de leur attribuer des séries de résonance avec des raies anti-Stokes. Les raies d'absorption correspondantes sont invisibles, mais leur présence doit être effective, comme nous avons dû l'admettre plus haut.

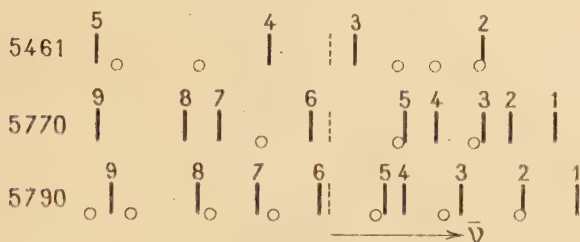


Fig. 11.

Raies d'absorption excitées par la raie 5 770. — Le fond continu de cette raie est plus homogène (il s'agit de la raie émise par une lampe en quartz), que dans le cas de la raie 5 461. Sur ce fond se projettent 9 raies d'absorption de I_2 . Elles sont en général plus fines et moins intenses que les raies d'absorption qui se trouvent, sur la raie verte. Ces raies que nous numérotions de 1 à 9 se présentent dans l'ordre donné par la figure 11. Les intervalles (1)-(2), (2)-(3), etc. sont respectivement : $0,097 \text{ cm}^{-1}$; $0,055 \text{ cm}^{-1}$; $0,103 \text{ cm}^{-1}$; $0,064 \text{ cm}^{-1}$; $0,201 \text{ cm}^{-1}$; $0,190 \text{ cm}^{-1}$; $0,073 \text{ cm}^{-1}$; $0,184 \text{ cm}^{-1}$. De même que dans le cas de la raie 5 461, l'excitation C. H. n'est pas non plus monochromatique dans ce cas. La composante principale de la raie excitatrice est plus fine ($= 0,08 \text{ cm}^{-1}$) que la composante principale de la raie verte ($0,165 \text{ cm}^{-1}$). La raie 6 absorbe le bord de cette composante tandis que deux autres composantes excitent les raies 5 et 3. La raie 6 est la plus excitée mais elle n'est pas la plus intense. La raie 5 est plus intense que 6 mais la composante qui la couvre est plus faible que la composante principale. On pourrait conclure que la raie 6 est à

l'origine de la série de résonance étudiée par Warfield. Elle serait déterminée par ($v' = 16$, $v'' = 0$, R(93,5)). En résumé, il résulte de nos observations, que l'arc en quartz excite, dans notre cas, neuf séries de doublets de fluorescence et l'arc C. H. au moins trois séries. Les raies d'absorption données par la figure 11 ne se trouvent pas parmi les raies appartenant aux bandes avec $v'' > 2$ données par le tableau VI. Ces bandes ne sont pas observables. Pourtant l'interprétation des raies anti-Stokes que nous avons trouvées plus haut indique leur présence dans cette région spectrale.

Raies d'absorption excitées par la raie 5790. — Le fond continu de cette raie émise par l'arc en quartz est très homogène. Sur ce fond continu se trouvent 9 raies d'absorption de I_2 dans l'ordre donné par la figure 11. De même que dans le cas précédent, elles sont moins intenses que les raies d'absorption projetées sur le fond de la raie verte. Les intervalles : (1)-(2), (2)-(3), etc., sont respectivement : 0,112; 0,132; 0,120; 0,044; 0,139; 0,124; 0,128; 0,184 en cm^{-1} . Des considérations analogues à celles qu'on a présentées dans le cas précédent et l'examen de la figure 11, indiquent qu'un arc C. H. excite, avec des intensités différentes, la majorité des raies d'absorption excitées par l'arc en quartz, et donc autant de séries de doublets de résonance. Les six raies anti-Stokes, mises en évidence avec des poses longues, nous obligent à admettre la présence dans ce domaine spectral, de bandes avec $v'' > 2$. Ces bandes données par le tableau VIII, ne sont pas observables en absorption.

L'effet des gaz étrangers, sur le spectre d'absorption de I_2 , observé avec le spectrographe à échelons se traduit par l'élargissement des raies d'absorption. Il en résulte le nombre de séries de doublets excitées par une lampe C. H. peut varier suivant que la vapeur de I_2 irradiée est exempte ou non d'impuretés. En effet l'élargissement d'une raie peut mettre en

jeu l'excitation d'une raie d'absorption par un satellite qui était inactif.

Pour une pression suffisamment grande, les raies d'absorption que nous venons d'examiner, s'élargissent jusqu'à se joindre et ne forment plus qu'une absorption continue dans le domaine spectral examiné.

CHAPITRE IV

Intensités des raies en mécanique ondulatoire.

En dehors de toute théorie, il est évident que l'intensité d'une raie spectrale se rapportant au passage entre deux niveaux d'énergie est proportionnelle au nombre des atomes ou molécules qui se trouvent dans le niveau initial et à la probabilité de transition de ces particules au niveau final.

Le nombre des particules, en l'espèce des molécules, se calcule de la même façon en mécanique ondulatoire qu'en mécanique classique pour un état d'équilibre donné. Quant au facteur de probabilité de transitions, il est lié en mécanique ondulatoire à la notion de fonction d'onde des états d'énergie entre lesquels a lieu le passage.

Probabilité de combinaison de deux termes. — Si E' et E'' sont les énergies de deux états moléculaires, la relation des fréquences de Bohr exprime qu'un quantum de lumière est émis dans le passage d'un état à l'autre. La probabilité de ce passage, ne dépend, pas seulement de la différence des énergies des deux termes: elle dépend principalement de propriétés physiques d'autre nature et qui sont propres à ces termes.

Par probabilité de passage W_{12} de l'état 1 à l'état 2 on entend la fraction $\Delta N/N$ du nombre N des molécules dans l'état 1 qui passent, en une seconde, à l'état 2. Le nombre des passages par seconde est donc : $N \cdot W_{12}$ et l'intensité de l'énergie émise pour la fréquence correspondante est :

$$(14) \quad I = N h c \nu W_{12}.$$

Dans l'équation de Schrœdinger, les fonctions propres sont données à un facteur près. On sait que ces fonctions définissent, pour un état d'énergie déterminé la position la plus probable du point représentatif du corpuscule étudié, dans l'espace de configuration.

La normalisation de ces fonctions :

$$(15) \quad \int \varphi \varphi^* d\mathcal{C} = 1$$

exprime la nécessité que le point représentatif soit quelque part dans l'espace d'extension en phase. Cette relation précise aussi le caractère de probabilité de cette expression.

A toute fonction propre φ correspond, si nous tenons compte du facteur temps, une fonction d'onde :

$$(16) \quad \psi = \varphi e^{-\frac{2\pi i E t}{h}}.$$

Puisque $\psi \psi^* = \varphi \varphi^*$ on peut aussi considérer $\psi \psi^*$ comme l'expression de la probabilité que le système se trouve dans l'état déterminé par ses coordonnées. Si les particules du système sont chargées électriquement, la distribution de cette charge est elle-même déterminée par les fonctions d'onde des particules. Il s'ensuit que le moment électrique en est une fonction aussi. L'expression de ce moment est donnée par :

$$(17) \quad M = \varepsilon \int \psi' \psi'^* \cdot \sum_1^f z_k r_k d\mathcal{C}$$

où εz exprime les charges des particules du système, et r les rayons vecteurs de leurs positions. Puisque $\psi \psi^* = \varphi \varphi^*$ l'expression (17) montre que le moment électrique d'un système qui se trouve dans un état stable, est constant dans le temps; donc il n'y a pas émission de lumière.

Considérons deux états différents E' et E'' et soient ψ' et ψ''

leurs fonctions d'onde. Si l'on forme une expression semblable à (17) on a :

$$\begin{aligned}
 (18) \quad M(E', E'') &= \varepsilon \int \psi' \psi''^* \sum_1^f r_k z_k d\mathcal{G} \\
 &= \varepsilon e^{2\pi i \frac{E' - E''}{h} t} \int \psi' \psi''^* \sum_1^f r_k z_k d\mathcal{G}.
 \end{aligned}$$

On appelle cette expression le moment de passage de l'état E' à l'état E'' . Ce moment est variable avec le temps, donc il y a émission de lumière, si l'expression (18) n'est pas nulle. Pour déterminer les intensités des raies, il s'agit de calculer cette expression.

L'oscillateur linéaire. — On peut considérer une molécule diatomique comme un oscillateur linéaire. L'espace de configuration se réduit, dans ce cas, à une droite. Si nous posons :

$$(19) \quad M(E', E'') = \varepsilon \mathcal{R}(E' E'') e^{2\pi i \frac{E' - E''}{h} t}$$

on a, en tenant compte de l'expression classique :

$$S = \frac{2}{3c^3} \left(\frac{d\bar{M}^2}{dt^2} \right)^2$$

qui donne l'énergie rayonnée par seconde par un système chargé, la relation suivante, pour la probabilité de passage :

$$(20) \quad W(E' \rightarrow E'') = \frac{64\varepsilon^2\pi^4}{3h} \nu^3 \mathcal{R}(E' E'') \mathcal{R}(E'', E').$$

Donc cette probabilité dépend symétriquement de l'état initial et de l'état final. Les séries de termes de vibration G' et G'' qui appartiennent aux deux termes électroniques E' et E'' peuvent être décrits à l'aide des nombres quantiques v' et v'' . Les fonctions propres respectives sont données, dans une première approximation, par le produit des fonctions

propres électroniques φ'_e et φ''_e et des fonctions d'onde de vibration φ'_v et φ''_v :

$$(21) \quad \varphi' = \varphi'_e \cdot \varphi'_v \quad \text{et} \quad \varphi'' = \varphi''_e \cdot \varphi''_v.$$

L'élément de matrice correspondant aux nombres quantiques v' et v'' est donc :

$$(22) \quad \mathcal{R}(v', v'') = \int \varphi'_e \cdot \varphi''_e{}^* \cdot \varphi'_v \cdot \varphi''_v{}^* m d\mathfrak{C}.$$

m désigne le moment électrique de tout le système. Ce moment est composé d'une partie m_e due seulement aux électrons et d'une seconde partie $\sigma r_k / r_e$ due aux noyaux. r_k représente le vecteur distance des noyaux et σ le moment électrique de l'oscillateur dans la position d'équilibre r_e . On peut donc l'écrire (22) sous la forme :

$$(23) \quad \mathcal{R}(v', v'') = \int m_e \varphi'_e \varphi''_e{}^* \varphi'_v \varphi''_v{}^* d\mathfrak{C} + \sigma \int r_k \varphi'_e \varphi''_e{}^* \varphi'_v \varphi''_v{}^* d\mathfrak{C}.$$

Donc, dans la mesure dans laquelle est possible une séparation entre les oscillations et le mouvement des électrons, l'intégrale $\int \varphi'_e \varphi''_e{}^* d\mathfrak{C}_e$ disparaît à cause des conditions d'orthogonalité. Il ne reste de (23) que le premier membre.

Dans les molécules diatomique symétriques (à noyaux identiques) le deuxième terme du second membre de (23) disparaît, parce que le moment électrique nucléaire σ est constamment égal à zéro. Dans ces conditions et, en nous bornant à un seul passage électronique, $E' - E''$, ce qui est le cas pour un système de bandes, l'expression (23) et, donc aussi l'intensité, se réduisent à l'expression.

$$\text{Int.} = C \int \varphi' \varphi''^* dr.$$

Il s'agit de calculer cette expression dans le cas de la molécule de I_2 .

Oscillateur harmonique Ses fonctions propres. — Soit μ la masse de l'oscillateur. Supposons que la force de rappel soit proportionnelle à sa distance x à l'origine, de manière que le mouvement soit simplement harmonique. Si la fréquence est ω , l'énergie potentielle est :

$$V = 2\pi^2\omega^2\mu x.$$

L'équation de Schrödinger devient :

$$(24) \quad \frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} (E - 2\pi^2\omega^2\mu x) \varphi = 0.$$

Il est commode d'utiliser une nouvelle variable :

$$\eta = 2\pi \left(\frac{\mu\omega}{h} \right)^{1/2} x.$$

L'équation (24) prend la forme :

$$(24') \quad \frac{d^2\varphi}{d\eta^2} + \left(\frac{2E}{h\omega} - \eta^2 \right) \varphi = 0.$$

Les valeurs caractéristiques de E sont obtenues en écrivant :

$$(25) \quad \varphi = e^{-\eta^2/2} \mathcal{H}(\eta) \quad \text{avec} \quad H(\eta) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \eta^n.$$

Remplaçant (25) dans (24') et exécutant tous les calculs en tenant compte du fait que φ doit être fini, on arrive à l'expression connue :

$$(25') \quad E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\omega.$$

A chaque valeur de E_v correspond une fonction propre φ_v . Si nous considérons φ_v comme l'amplitude d'une onde, un oscillateur dans le v^{e} état quantique de vibration sera représenté par une onde stationnaire étendue le long, de l'axe des η de $-\infty$ à $+\infty$.

La formule des fonctions caractéristiques est :

$$\varphi_v(\eta) = e^{-\eta^2/2} H_v(\eta),$$

où η a la signification donnée plus haut. Le polynôme $H_v(\eta)$ est le v^e polynôme d'Hermite :

$$H_v(\eta) = (2\eta)^v - \frac{v(v-1)}{1!} (2\eta)^{v-2} + \frac{v(v-1)(v-2)(v-3)}{2!} (2\eta)^{v-4} + \dots$$

Le facteur de normalisation, déduit de la condition :

$$\int \varphi_v \varphi_v^* dr = 1, \text{ est égal à } \eta^{-\frac{1}{4}} 2^{-\frac{v}{2}} \cdot (v!)^{-\frac{1}{2}}.$$

Formule de Hutchisson. — Partant des considérations exposées plus haut, Hutchisson ⁽¹⁾ est arrivé à donner une expression pratique pour le calcul de l'intensité. Cette expression, sous la forme présentée par W. G. Brown ⁽²⁾ est la suivante :

$$(26) \quad I = \nu^4 C \frac{\nu'! \nu''!}{2^{\nu'+1} \nu''} \left[\sum_{l=0} \sum_{i=0} \sum_{j=0} a_{2l} b_{2i} c_{2j} d_{\nu'-2i-l} e_{\nu''-2j-l} \right]^2$$

où :

$$(27) \quad C = \frac{2}{1+\alpha^2} e^{-\frac{\hat{\delta}}{1+\alpha^2}} \quad c_{2j} = \frac{1}{j!} \left[\frac{-1(1-\alpha)^2}{1+\alpha^2} \right]^j \quad \alpha = \left(\frac{\omega''}{\omega'} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$a_{2l} = \frac{1}{l!} \left(\frac{4\alpha}{1+\alpha^2} \right)^l$$

$$d_{\nu'-2i-l} = \frac{1}{(\nu'-2i-l)!} \left(\frac{-2\alpha\hat{\delta}}{1+\alpha^2} \right)^{\nu'-2i-l}$$

$$\hat{\delta} = 0,1720(r' - r'')(\omega''/\nu)^{\frac{1}{2}}$$

$$b_{2i} = \frac{1}{i!} \left(\frac{1-\alpha^2}{1+\alpha^2} \right)^i \quad e_{\nu''-2j-l} = \frac{1}{(\nu''-2j-l)!} \left(\frac{2\hat{\delta}}{1+\alpha^2} \right)^{\nu''-2j-l}$$

La sommation sur l s'étend jusqu'au plus petit des nombres quantiques ν' ou ν'' ; sur i jusqu'à $(\nu' - l)/2$ ou $(\nu' - l - 1)/2$; sur j jusqu'à $(\nu'' - l)/2$ ou $(\nu'' - l - 1)/2$.

⁽¹⁾ EL. HUTCHISSON, *Phys. Rev.*, **36**, p. 410, 1930.

⁽²⁾ W. G. BROWN, *Zeits. f. Phys.*, **82**, p. 768, 1933.

ω_v est déterminé d'après :

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - x_e \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + y_e \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \\ = \left(v + \frac{1}{2} \right) \omega_v$$

donc :

$$(28) \quad \omega_v = \omega_e - x_e \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + y_e \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots$$

Les valeurs de r' et r'' , on les obtient à partir de B'_v et B''_v dont les expressions ont été données à la page 26. μ est la masse réduite de la molécule. Dans l'expression de δ et de α on exprime r' et r'' en angströms et ω_v en cm^{-1} .

Le domaine d'application de la formule (26) — Il convient de remarquer, dès le commencement, que Hutchisson, a établi son expression en assimilant la molécule diatomique symétrique à l'oscillateur harmonique. Les propriétés des fonctions d'ondes de ce système limitent l'application de la formule au cas où la variation des nombres quantiques v' et v'' est *petite*. En effet l'expression :

$$(29) \quad \int \phi'_v \phi''_{v'} dr$$

est égale à 1 pour $v'' = v'$. Dans tous les autres cas, elle est égale à zéro en vertu de l'orthogonalité. Cela dans le cas où les courbes de potentiel des deux états électroniques ont des formes identiques. Si les courbes de potentiel n'ont pas exactement la même forme, alors il y a aussi d'autres passages avec des intensités plus faibles que le passage principal $\Delta v = 0$.

Si le saut électronique produit un grand changement de la courbe de potentiel, alors l'expression (29) a de grandes valeurs quand les deux fonctions ϕ'_v et $\phi''_{v'}$ ont un maximum pour une même séparation nucléaire. A la valeur correspon-

dante $v'-v''$ correspond la plus grande probabilité de passage. Autour de cette combinaison la plus probable se groupent les autres passages avec des probabilités plus petites.

Le cas de I_2 se rattache à cette catégorie avec grande déformation de la courbe de potentiel ⁽¹⁾. La fonction propre donnée par (25) ne représente plus qu'inexactement la distribution des noyaux le long de l'axe de vibration. Dans ces conditions la relation (29) ne peut pas correspondre fidèlement à l'expérience, qui est l'expression du processus réel. Tout ce que l'égalité (29) peut exprimer, c'est le sens dans lequel la probabilité de combinaison peut varier si les maxima des fonctions φ'_v et φ''_v tombaient dans le même domaine de r .

Oscillations anharmoniques. — Il est évident, et l'étude du spectre de bandes le montre, que l'assimilation d'une molécule diatomique à un oscillateur harmonique n'est qu'une approximation dans l'étude de ce problème. La force de rappel des noyaux suit une loi plus complexe que la simple proportionnalité au déplacement par rapport à la position d'équilibre. Les termes de vibration de la molécule ne sont pas exactement des multiples demi-entiers d'un quantum de vibration fondamental $hc\omega_0$.

L'oscillateur harmonique ne représente une bonne approximation que pour des petites valeurs de v . Pour v très grand, la molécule se dissocie pour une valeur finie de l'énergie, ce qui ne résulte pas de la relation (25'). Les expressions connues de Kratzer, Fues, Morse, etc., constituent des solutions satisfaisantes à ces questions. Dans l'application de la formule de Hutchisson il faudra tenir compte de ces corrections. Elles y seront introduites par les valeurs de r' , r'' , ω'_v et ω''_v . En

⁽¹⁾ Cela résulte des constantes de son spectre d'absorption et de fluorescence. En effet les valeurs ω_e et r_e sont très différentes, suivant qu'il s'agit de l'état électronique normal ou excité.

effet le calcul de ces valeurs se fait à l'aide de relations qui ont été déjà corrigées pour l'anharmonicité.

L'application de la formule de Hutchisson au spectre de résonance de I_2 . — La seule application qui ait été faite de cette formule à un spectre de résonance l'a été par W. G. Brown ⁽¹⁾ pour le Na_2 .

Les résultats de ses calculs concordent avec les données de l'expérience. En effet, dans son cas, les courbes de potentiel de l'état normal et de l'état excité sont semblables. De plus les variations Δv ne sont pas très grandes.

Tel n'est pas le cas du spectre de résonance de I_2 . Les courbes de potentiel U' et U'' sont très différentes et les variations de v grandes. Le calcul numérique de la relation (26) est laborieux pour des raisons faciles à saisir.

Nous donnons ici quelques exemples de calcul surtout pour compléter le tableau de Hutchisson (*Phys. Rev.*, **36**, 1930, p. 415), avec des valeurs des termes de la somme triple Σ (26) qu'il n'a pas calculés.

Le calcul commence par l'évaluation de α et δ définies par les relations (27). Les données à remplacer dans ces relations sont calculées dans chaque cas particulier à l'aide des constantes du spectre d'absorption.

L'intensité de la raie (0) du spectre excité par 5461. — On a dans ce cas : $v' = 26$ et $v'' = 0$. De la relation (7) on déduit : $B'_{26} = 0,02406$ et $B''_0 = 0,0373$, d'où une relation connue permet de calculer r . On trouve respectivement : $r' = 3,32$ U. A. et $r'' = 2,66$ U. A. De même, à l'aide des relations (28); on a $\omega'_{26} = 106$ cm^{-1} et $\omega''_0 = 214$ cm^{-1} . Avec ces éléments on trouve $\delta = 17$ et $\alpha = 1,42$. Dans ces conditions, les termes de la somme triple (26), développée, deviennent :

$$(d_{26} + d_{24}b_2 + d_{22}b_4 + d_{20}b_6 + \dots + d_2b_{24} + b_{26})^2$$

(¹) *Loc. cit.*

où, en valeurs numériques calculées suivant les relations (27) :
 $(4,97.10^4 - 4,16.10^4 + 1,48.10^4 - 0,28.10^4 + \text{termes de}$
 moindre importance)² $\approx 4 \times 10^8$.

L'intensité, d'après (26), est :

$$I_{(0)} = \nu^4 c \cdot \frac{\nu'! \nu''!}{2^{\nu' + \nu''}} \times 4 \times 10^8 = c_1 \times 4$$

en posant :

$$c_1 = \nu^4 \times 0,666 \times e^{-89,5} \frac{26!}{2^{26}} \times 10^8 ;$$

cette expression est sensiblement une constante.

L'intensité de la raie (+ 2) du spectre de résonance excité par 5461. — Cette raie se caractérise, dans le spectre, par une très petite intensité ; elle est presque inobservable.

On a dans ce cas : $\nu' = 26$ et $\nu'' = 2$. La somme triple est calculable comme dans le cas précédent. Nous ne reproduirons ci-dessous, que les termes les plus importants :

$$\begin{aligned} & (d_{26}e_2 + b_2d_{24}e_2 + b_4d_{22}e_2 + b_6d_{20}e_2 + b_8d_{18}e_2 + a_2d_{25}e_1 \\ & + a_2b_2d_{23}e_1 + a_2b_4d_{21}e_1 + a_2b_6d_{19}e_1 + a_2b_8d_{17}e_1 + a_4d_{24} \\ & + a_4b_2d_{22} + a_4b_4d_{20} + a_4b_6d_{18} + d_{26}c_2 + \dots)^2 = (130.10^4 \\ & - 116.10^4 + 43,7.10^4 - 9,45.10^4 + 1,25.10^4 - 75,6.10^4 \\ & + 62,2.10^4 - 22,2.10^4 + 4,32.10^4 - 0,51.10^4 + 10,7.10^4 \\ & - 8,2.10^4 + 2,6.10^4 - 0,04.10^4 + 0,715.10^4 + \dots)^2 \\ & \approx 540.10^8. \end{aligned}$$

L'intensité de la raie est donc :

$$I_{(2)} = \nu^4 c \frac{\nu'! \nu''!}{2^{\nu' + \nu''}} \cdot 540.10^8 = c_1 \times 270.$$

On voit que cette valeur est beaucoup plus grande que celle de la raie (0), ce qui ne correspond pas à l'expérience.

Nous passons maintenant à des exemples relatifs à des raies anti-Stokes.

L'intensité de la raie (— 1) excitée par 5461. — Les termes les plus importants de la somme triple sont les suivants :

$$(d_{29}e_1 + b_2d_{27}e_1 + b_4d_{25}e_1 + b_6d_{23}e_1 + b_8d_{21}e_1 + a_2d_{28} + a_2b_2d_{26} + a_2b_4d_{24} + a_2b_6d_{22} + a_2b_8d_{20} + \dots)^2 = (-52,9 \cdot 10^4 + 43,6 \cdot 10^4 - 18,6 \cdot 10^4 + 4,5 \cdot 10^4 - 0,688 \cdot 10^4 + 14,74 \cdot 10^4 - 13,47 \cdot 10^4 + 5,3 \cdot 10^4 - 1,186 \cdot 10^4 + 0,166 \cdot 10^4 + \dots)^2 = 342 \cdot 10^8.$$

Dans ce cas, on a $v' = 29$ et $v'' = 1$. L'intensité de la raie est donc :

$$I_{(-1)} = \nu^4 C \frac{v'! v''!}{2^{v'+v''}} \times 342 \times 10^8 \approx C_1 \times 350 \times 10^8.$$

L'intensité de la raie (— 3), excitée par 5461. — Cette raie est très faible par rapport à la raie (— 1). Les nombres quantiques de vibration sont $v' = 35$ et $v'' = 3$. Les termes les plus importants de la somme triple sont les suivants :

$$(d_{35}e_3 + b_2d_{33}e_3 + b_4d_{31}e_3 + b_6d_{29}e_3 + b_8d_{27}e_3 + b_{10}d_{25}e_3 + a_2d_{31}e_2 + a_2b_2d_{32}e_2 + a_2b_4d_{30}e_2 + a_2b_6d_{28}e_2 + a_2b_8d_{26}e_2 + a_2b_{10}d_{24}e_2 + a_4d_{33}e_1 + a_4b_2d_{31}e_1 + a_4b_4d_{29}e_1 + a_4b_6d_{27}e_1 + a_4b_8d_{25}e_1 + a_6d_{32}e_1 + a_6b_2d_{30}e_1 + a_6b_4d_{28}e_1 + a_6b_6d_{26}e_1 + d_{35}c_2e_1 + b_2d_{33}c_2e_1 + b_4d_{31}c_2e_1 + b_6d_{29}c_2e_1 + \dots)^2 = (-341 \cdot 10^4 + 419 \cdot 10^4 - 230,5 \cdot 10^4 + 74 \cdot 10^4 - 15,66 \cdot 10^4 + 2,29 \cdot 10^4 + 276,5 \cdot 10^4 - 322,2 \cdot 10^4 + 165,5 \cdot 10^4 - 49,8 \cdot 10^4 + 9,84 \cdot 10^4 - 1,339 \cdot 10^4 - 73,4 \cdot 10^4 + 80,8 \cdot 10^4 - 39 \cdot 10^4 + 11 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^4 + 6,2 \cdot 10^4 - 6,39 \cdot 10^4 + 2,9 \cdot 10^4 - 0,765 \cdot 10^4 - 4,525 \cdot 10^4 + 6,6 \cdot 10^4 - 3,08 \cdot 10^4 + 0,988 \cdot 10^4 + \dots)^2 = 1146 \cdot 10^8.$$

L'intensité théorique de la raie est donc :

$$I_{(-3)} = \nu^4 C \times \frac{35! 3!}{2^{38}} \times 1146 \times 10^8 \approx C_1 \times 1700 \times 10^{10}.$$

On voit par les résultats des calculs reproduits ci-dessus que les valeurs des intensités théoriques données par la for-

mule de Hutchisson ne correspondent pas à l'expérience. Ce qui fausse surtout les résultats par rapport à l'expérience c'est le facteur de normalisation $\frac{v'!v''!}{2^{v'+v''}}$ qui tend à déplacer les intensités vers les nombres quantiques grands. Si dans le rapport des intensités $I_{(-3)}$ et $I_{(-1)}$ par exemple, nous tenons compte seulement des valeurs des sommes triples nous obtenons la valeur : 3,3. Si nous faisons attention aussi au facteur de Boltzmann, qui est proportionnel, pour $I_{(-3)}$ à 0,028 et, pour $I_{(-1)}$ à 0,168 (à $t^0 = 23$), on obtient :

$$\frac{I_{(-3)}}{I_{(-1)}} = 3,3 \times \frac{0,028}{0,168} = 0,55.$$

Le même raisonnement nous conduit à l'expression suivante pour le rapport :

$$\frac{I_{(-4)}}{I_{(-3)}} \approx 1,2.$$

Les deux rapports ci-dessus, indiquent des variations d'intensités, dans cette région spectrale, qui correspondent qualitativement à l'expérience (V. tableau I).

Considérons les intensités $I_{4 \rightarrow 39}$ et $I_{39 \rightarrow 0}$ c'est-à-dire l'intensité d'une raie d'absorption appartenant à la bande ($v'' = 4 - v' = 39$) et la raie anti Stokes correspondante — 4. Si nous calculons le rapport $I_{4 \rightarrow 39}/I_{39 \rightarrow 0}$ nous obtenons une valeur qui dépasse 1 000 ; malgré cette grande différence, la bande d'absorption n'est pas observable, même à des températures et densités de vapeur beaucoup plus grandes que celles qui correspondent au spectre de fluorescence.

Si nous envisageons maintenant l'hypothèse d'une série de résonance excitée dans une seule bande avec $v'' > 0$, alors la répartition de l'intensité dans le spectre, d'après la formule (26), sera la suivante. A partir de la raie d'ordre zéro vers les grandes longueurs d'ondes (raies positives), l'intensité des raies croît, tandis qu'elle diminue vers les petites lon-

guez d'ondes (raies négatives ou anti-stokes). D'une façon générale, on voit d'après ce qui a été exposé plus haut, que la relation de Hutchisson ne s'applique pas, même avec les corrections d'anharmonicité, au spectre de résonance de I_2 .

Les graphiques des fonctions propres des niveaux de vibrations. — Le tableau X qui suit donne les valeurs des fonctions propres de quelques niveaux de vibration. L'expression des fonctions propres est donnée par la relation suivante :

$$\varphi_v(\eta) = N e^{-\eta^2/2} H_v(\eta).$$

Nest le facteur de normalisation $N = \pi^{-1/4} \times 2^{-v/2} (v!)^{-1/2}$. La signification des autres lettres est donnée à la page 60.

Les équations des fonctions calculées sont les suivantes :

$$(30) \left\{ \begin{array}{l} \varphi_0''(\eta) = 0,753 \cdot e^{-\eta^2/2}, \\ \varphi_1''(\eta) = 0,53 \cdot e^{-\eta^2/2} \times 2\eta, \\ \varphi_2''(\eta) = 0,265 \cdot e^{-\eta^2/2} \cdot (4\eta^2 - 2), \\ \varphi_3''(\eta) = 0,109 e^{-\eta^2/2} (8\eta^3 - 12\eta), \\ \varphi_4''(\eta) = 0,038 e^{-\eta^2/2} (16\eta^4 - 48\eta^2 + 12), \\ \varphi_5''(\eta) = 0,012 e^{-\eta^2/2} (32\eta^5 - 160\eta^3 + 120\eta), \\ \varphi_{26}''(\eta) = 0,458 \times 10^{-17} \times e^{\eta^2/2} \left[(2\eta)^{26} - \frac{26 \times 25}{1} (2\eta)^{24} \right. \\ \left. + \frac{26 \cdot 25 \cdot 24 \cdot 23}{1 \cdot 2} (2\eta)^{22} - \dots + \frac{26!}{2 \cdot 12!} (2\eta)^2 - \frac{26!}{13!} \right]. \end{array} \right.$$

La relation entre la variable η est la distance r_v qui sépare les deux noyaux de la molécule, pour les différents états de vibration, peut être établie à l'aide de l'égalité :

$$\eta = 2\pi \left(\frac{\mu \omega_v}{h} \right)^{1/2} (r_v - r_{ev}). \quad (31)$$

ω_v est déterminé par la relation (28); r_{ev} est la valeur moyenne de la séparation nucléaire pour un niveau de vibra-

TABLEAU X

φ / r_0	2,66	2,71	2,76	2,81	2,86	2,91	3,01	3,09	3,17	3,25	3,40	3,80	4,58
φ_0''	0,753	0,462	0,104										
φ_1''	0	0,650	0,294										
φ_2''	— 0,530	0,323	0,510	0,104									
φ_3''	0	— 0,265	0,610	0,223	0,017								
φ_4''	0,456	— 0,464	0,400	0,378	0,043								
φ_5''	0	— 0,059	— 0,027	0,528	0,088	0,004							
φ_{26}'							— 0,296	— 0,530	1,88	1570	12,8	6×10^{-7}	23×10^{-68}

tion donné. Elle diffère de la valeur r_0 , qui est la position d'équilibre pour $v = 0$. En effet, la relation entre le moment d'inertie et la constante B (voir p. 26) nous donne dans notre cas :

$$r_{ev} = \frac{0,513}{\sqrt{B_v}} \quad (32)$$

Cette variation de r_{ev} est un effet de l'anharmonicité des oscillations. Par conséquent l'introduction de r_{ev} et de ω_v aussi, constitue en même temps une correction pour l'anharmonicité des oscillations. Les valeurs de r_{ev} en fonction de B_v sont données par le tableau XI. Pour tracer les graphi-

TABLEAU XI

v''	0	1	2	3	4	5	v'	26
r''_{ev}	2,66	2,661	2,664	2,668	2,673	2,677	r'_{ev}	3,313

ques des fonctions propres par rapport aux courbes de potentiel de l'état normal et de l'état excité, nous devons calculer les valeurs de ces courbes pour les niveaux de vibration considérés. A cet effet nous utilisons la formule de Morse :

$$(33) \quad r - r_e = -\frac{1}{a} \frac{\log \left[1 - \sqrt{\frac{\bar{U}_v}{D_e}} \right]}{\log e}$$

où on a $U_v = G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - x_e \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots$

D_e = l'énergie de dissociation de l'état électronique considéré exprimée en cm^{-1} , et $a = \sqrt{8\pi^2 c x_e \omega_e \mu} / h$, avec les notations connues.

Toutes ces valeurs sont connues pour la molécule de I_2 ⁽¹⁾.

(1) V. par exemple JEVONS, *Band Spectra*, p. 280.

Suivant que, dans la formule de Morse, on prend la racine du radical avec le signe + ou le signe —, on obtient une différence positive ou négative.

Le tableau suivant donne les résultats des calculs.

TABLEAU XII

v''		0	1	2	3	4	5	v'		26
$r''_v - r''_e$	+	0,065	0,115	0,152	0,185	0,214	0,241	$r'_v - r'_e$	+	0,57
	—								—	
	—	0,058	0,098	0,109	0,144	0,161	0,176		—	0,278

Il faut, se méfier des résultats pour v très grand. En effet la relation ne représente une bonne approximation par rapport à l'expérience que pour des valeurs petites de v .

Sur le graphique on a porté les fonctions propres par rapport à r_e . L'effet de la variation exprimée par (32) correspond sur le graphique, à un déplacement des fonctions propres vers les plus r grands. Ce déplacement est très important pour $v' = 26$. Une des raisons se trouve peut-être dans l'inexactitude de la relation qui détermine la valeur de B'_v (V. p. 26) dont les coefficients seraient trop grands.

L'examen du diagramme peut conduire aux conclusions suivantes :

1^o Pour un état de vibration donné, il y a plusieurs positions dans lesquelles la molécule peut se trouver plus probablement. Plus l'état de vibration est élevé, plus cette probabilité se concentre vers les deux positions limites du mouvement d'oscillation.

2^o Dans le phénomène de la fluorescence, l'absorption peut avoir lieu avec une probabilité qui soit plus petite que l'émission qui s'ensuit. Pour préciser les idées, considérons

le graphique (12). Supposons une absorption $\nu'' = 5 - \nu' = 26$ (ce n'est pas le cas de l'excitation avec 5461 mais de l'excitation avec la raie 5790). La position la plus probable pour que l'acte de l'absorption ait lieu pour $\nu'' = 5$ correspond à

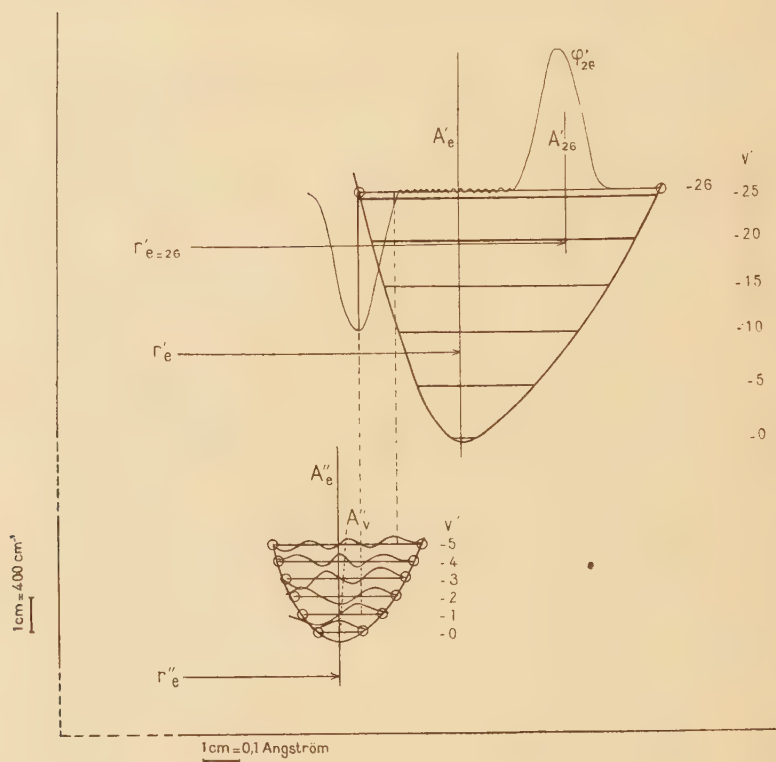


Fig. 12.

une valeur insignifiante de φ'_{26} . Donc le produit $\varphi''_5 \varphi'_{26}$ est petit et l'intensité respective d'absorption faible. Le passage inverse, c'est-à-dire l'émission fluorescente, aura lieu le plus probablement pour φ'_{26} maximum. Mais à ce maximum correspond sur le graphique un $\varphi''_5 \approx 0$. Donc l'intensité respec-

tive sera nulle; par contre, pour la même séparation nucléaire il y a φ_1'' maximum. Donc le passage $v' = 26 - v'' = 1$ aura une probabilité beaucoup plus grande que le passage $v'' = 5 - v' = 26$ et $v' = 26 - v'' = 5$:

$$\varphi_{26}' \varphi_1'' \gg \varphi_5'' \varphi_{26}' \quad \text{et} \quad \varphi_{26}' \varphi_5''.$$

On aura donc une raie anti-Stokes (— 4) observable, tandis que l'absorption respective et le passage inverse identique peuvent passer inaperçus.

Pour faire un raisonnement identique dans le cas de la raie 5 461 il faudrait tracer les fonctions propres φ_v' des états de vibration v' donnés par le graphique (8). Mais cette opération demanderait, pour se servir utilement des polynômes d'Hermite, l'assimilation de la molécule à un oscillateur presque harmonique. Ce qui n'est pas le cas pour I_2 .

Pourtant le raisonnement exposé plus haut, indique, d'une manière qualitative, la possibilité d'une interprétation des raies anti-Stokes, dont nous nous sommes occupé dans les chapitres précédents.

CHAPITRE V

Action des gaz étrangers sur l'absorption de la vapeur de I_2 .

Niveaux de rotation. Raies de rotation. — Les recherches exposées dans les premiers chapitres de ce mémoire, nous ont conduit à examiner de plus près l'action des molécules étrangères sur l'absorption de la lumière par les molécules de I_2 .

L'effet qui consiste dans l'élargissement des raies d'émission d'une vapeur en la présence de molécules étrangères à cette vapeur est connu sous le nom d'*élargissement par pression*. Si les molécules perturbatrices sont de même espèce que les molécules perturbées, on a l'*élargissement par pression propre*.

Les causes d'élargissement des raies sont multiples, mais on peut les diviser suivant leurs effets. D'abord, c'est la diminution de la vie moyenne des molécules dans un état d'énergie donné, à cause des chocs. D'après le principe d'incertitude de Heisenberg il s'ensuit, pour le niveau respectif, un manque de précision dans sa position. Ce fait se traduit par un élargissement symétrique ou presque symétrique des raies qui arrivent ou partent de ce niveau.

Des élargissements non symétriques, très marqués, sont observables dans le cas des raies atomiques des vapeurs métalliques.

D'une manière plus détaillée, Weisskopf ⁽¹⁾ classe les

(¹) V. WEISSKOFF, *Phys Zeits.*, **34**, p. 1, 1933.

causes de l'élargissement des raies spectrales, qui, d'après la relation de fréquence de Bohr, devraient être infiniment fines, dans les catégories suivantes :

1° L'amortissement de l'oscillateur virtuel par sa propre émission ; ce phénomène est la cause de la largeur naturelle de la raie.

2° Le déplacement de fréquence dû au mouvement des atomes émetteurs (effet Doppler).

3° L'action mutuelle des atomes ; on y distingue :

a) L'amortissement par chocs (Stossdämpfung) de Lorentz,

b) L'élargissement et le déplacement des raies par le champ de force des atomes voisins. Ici on peut distinguer notamment si les atomes voisins sont étrangers ou de même espèce. Dans le dernier cas on parle de :

c) L'élargissement par couplage.

Ces élargissements, dus à des causes différentes, interviennent souvent à la fois.

Nous admettons dans ce qui suit, que l'élargissement observé par nous a lieu par l'effet du voisinage de deux particules pendant le choc. Toutes les autres causes rappelées plus haut, ne rendent pas compte des élargissements que nous avons mesurés.

Il est bon de faire remarquer dès le commencement, que la théorie et les formules qui s'en déduisent concernent les raies atomiques. De plus, cette théorie est faite pour les raies isolées. Dans le cas des raies très voisines qui correspondent à des termes spectraux très rapprochés, il y a une cause d'élargissement en plus : la perturbation des termes spectraux due à leur propre voisinage et en dehors de toute action extérieure.

Nous avons pourtant appliqué les formules données par la théorie à la molécule de I_2 et dont les raies sont très rapprochées. Nous verrons plus loin que les résultats sont acceptables en introduisant la masse réduite des molécules qui

entrent en jeu et en mesurant soigneusement les élargissements et le nombre de molécule par centimètre cube.

La forme des raies. — Pour mesurer l'élargissement des raies, il faut connaître d'abord leur forme. Par forme d'une raie, on entend la répartition de l'intensité dans l'intervalle de fréquence $\omega - \omega + d\omega$, qui détermine la largeur spec-

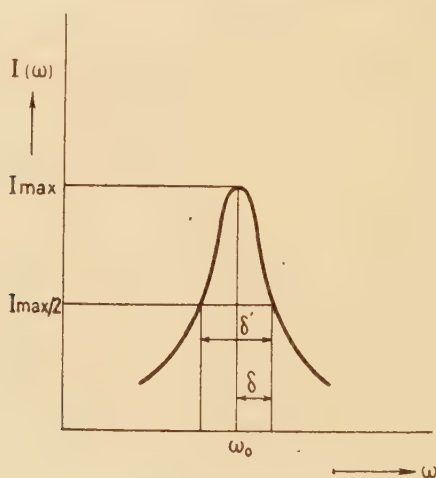


Fig. 13.

trale d'une raie. Cette quantité est fixée par la demi-largeur δ , laquelle doit satisfaire à la relation :

$$(34) \quad I(\omega_0 \pm \delta) = \frac{1}{2} I(\omega_0)$$

où I est l'intensité et ω_0 la fréquence pour laquelle cette intensité est maximum (V. fig. 13). Il y a des auteurs, qui comprennent par demi-largeur l'intervalle d'entre les deux fréquences pour lesquelles l'intensité I tombe à moitié ($1/2$). Pour une raie symétrique on aura donc $\delta' = 2\delta$ (fig. 13). Nous avons fait la mesure expérimentale des formes des raies à

l'aide du spectrographe à échelons, décrit plus haut (V. p. 48). Les erreurs introduites par la répartition propre de l'intensité due à l'appareil lui-même, sont insignifiantes pour le très petit domaine spectral occupé par une raie.

Les microphotogrammes (fig. 14) représentent les raies d'absorption 3 et 4 de Wood qui se trouvent sur le fond continu de la raie 5461 émise par un arc à mercure en quartz.

La demi-largeur δ définie par la relation (34) a été calculée

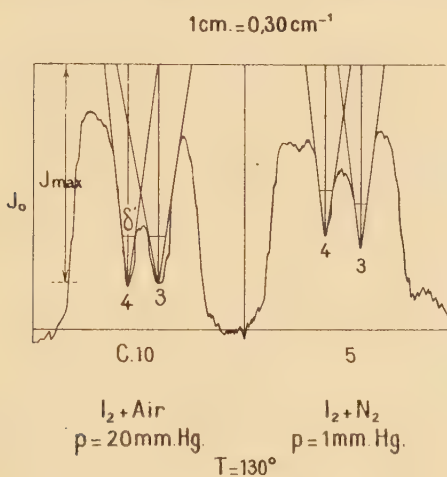


Fig. 14.

lée en supposant les transmissions (ou les noircissements) proportionnelles aux intensités :

$$(35) \quad I = ks = k \log \frac{J_0}{J}$$

où J_0 et J sont les amplitudes données par les microphotogrammes. Dans ces conditions, l'amplitude $J_{1/2}$ qui correspond à $I/2$ est donnée par la relation :

$$(36) \quad \log \frac{J_0}{J_{1/2}} = \frac{\log \frac{J_0}{J}}{2}$$

les positions respectives sont marquées sur les microphotogrammes.

Calcul du diamètre d'action. — Comme nous l'avons rappelé plus haut, nous admettons que l'élargissement résulte surtout de l'action des molécules les unes sur les autres pendant les chocs. Dans cette hypothèse, ce qu'on appelle diamètre d'action de la molécule peut être calculé suivant la relation :

$$(37) \quad \rho^2 = \frac{\delta}{2N\sqrt{2\pi kT}} \sqrt{\frac{\mu_1\mu_2}{\mu_1 + \mu_2}} \quad (1)$$

où δ représente l'élargissement défini plus haut, N = nombre de molécules par centimètre cube, $kT = 1,37 \cdot 10^{-16} (273 + t^0)$ et μ_1 et μ_2 ($\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$) la masse réduite des molécules.

Le tableau suivant renferme des résultats et les conditions dans lesquelles ils ont été obtenus (Tableau XIII).

Si l'on calcule les rapports : $\delta_{I_2 + N_2} - \delta_{I_2} / \delta_{I_2 + N_2} + \delta_{I_2} \times 100$ et aussi les rapports correspondants pour $I_2 + O_2$ (à $t = 170^0$) on trouve que l'élargissement des raies par suite de l'introduction de N_2 est de 6,97 o/o pour la raie 3 et de 9,1 o/o pour la raie 4. Ces chiffres sont de 12,1 et 16,6 o/o par suite de l'introduction de O_2 . *L'oxygène est donc plus actif que l'azote.* L'élargissement est plus accentué pour la raie 4 que pour la raie 3 dans les deux cas. L'activité plus grande de l'oxygène peut s'expliquer par le fait que le diamètre des molécules de O_2 est plus grand que celui de la molécule de N_2 . L'élargissement plus accentué de la raie 4 par rapport à la raie 3 peut être interprété, si l'on se rappelle que le niveau final de vibration de la raie 4 est plus élevé que celui

(1) Voir WEISSKOPF, *Loc. cit.*

TABLEAU XIII

t°	Ballon à I ₂			Raies			
	Gaz	p mm Hg	N moléc /cmc.	3		4	
				δ cm ⁻¹	ρ U.A.	δ cm ⁻¹	ρ U.A.
130°	I ₂ seul	0,1	≈ 3 × 10 ¹⁸	0,03	10,8	0,025	9,9
	I ₂ + O ₂	1	3,03 × 10 ¹⁸	0,0382	8,1	0,035	7,6
	I ₂ + N ₂	1	3,03 × 10 ¹⁸	0,0345	7,64	0,030	7,1
	I ₂ + Air	2	3,06 × 10 ¹⁸	0,039	8,3	0,036	8
	I ₂ + N ₂	10	3,3 × 10 ¹⁸	0,051	9	0,045	8,06
	I ₂ + Air	20	3,6 × 10 ¹⁸	0,054	9	0,046	8,3
170°	I ₂ seul	0,1	3 × 10 ¹⁸	0,03	10,2	0,025	9,5
	I ₂ + O ₂	1	3,03 × 10 ¹⁸	0,038	8	0,035	7,5
	I ₂ + N ₂	1	3,03 × 10 ¹⁸	0,035	7,6	0,03	7
	I ₂ + Air	2	3,06 × 10 ¹⁸	0,04	8,2	0,036	7,8
	I ₂ + N ₂	10	3,3 × 10 ¹⁸	0,051	8,9	0,045	8
	I ₂ + Air	20	3,6 × 10 ¹⁸	0,054	8,9	0,046	8,1

de la raie 3 et son nombre de rotation aussi. On a en effet $[v' = 28 \quad J' = 108]$ et $[v' = 26 \quad J' = 34]$ respectivement. Cette action inégale sur ces deux raies indique une modification différente des niveaux initiaux des deux séries de résonance qui leur correspondent. Le changement des rapports d'intensité dans le spectre de fluorescence que nous avons signalé ailleurs pourrait être la conséquence de l'action inégale des traces des impuretés sur les niveaux initiaux des séries respectives.

Les diamètres d'action donnés par le tableau XIII sont 4 ou 5 fois plus grands que ceux qu'on déduit de la théorie cinétique des gaz. Ils sont 2 ou 3 fois plus grands que les diamètres déduits des états quantiques de vibration (voir les courbes de potentiel données par la figure 12) de l'état excité.

L'affaiblissement de la fluorescence de I_2 par les gaz étrangers (O_2 , N_2 , etc.) conduit à des chiffres du même ordre.

L'élargissement des raies moléculaires trouvé plus haut, est un signe précis que la quantification de l'énergie de rotation des molécules est perturbée. On a donc affaire avec un phénomène de *prédissociation*. Cette prédissociation dans le cas de la molécule de I_2 est possible, comme l'a montré J. H. Van Vleck ⁽¹⁾. En effet pendant les chocs les champs intramoléculaires électriques peuvent lier les états ${}^3\Pi_{ou}^+$ et ${}^3\Pi_{og}^-$ de la molécule excitée de I_2 . Le premier de ces deux états est stable ; le deuxième au contraire est instable. Le mélange de leurs propriétés a pour conséquence la diminution de la vie moyenne de la molécule excitée. Cette diminution se fait sentir d'abord sur la quantification de l'énergie de rotation de molécules. En effet la période de rotation est plus grande que la période de vibration et par conséquent la quantification de la rotation demande un temps plus long que la quan-

(¹) J. H. VAN VLECK, *Phys. Rev.*, **40**, p. 544, 1932.

tification de la vibration. Or les chocs agissent précisément sur ce temps.

Perturbation de la vie moyenne d'un terme. — *Principe de Heisenberg.* — La mécanique quantique de Heisenberg est basée sur la relation :

$$(38) \quad pq - qp = D$$

où q et p sont la coordonnée et le moment conjugué, considérées comme matrices du corpuscule étudié et

$$(39) \quad D(n, m) = \begin{cases} zh & \text{pour } m = n \\ 0 & \text{pour } m \neq n \end{cases} \text{ un schéma diagonal.}$$

Plus explicitement la relation (5) peut s'écrire sous la forme :

$$(40) \quad pq - qp = \frac{h}{2\pi i} \varepsilon$$

où h est le quantum d'action de Planck et le symbole ε représente le schéma diagonal unitaire :

$$(41) \quad \begin{array}{c} 1000\dots \\ 0100\dots \\ 0010\dots \\ 0001\dots \\ \dots\dots \end{array}$$

Cette relation permet de formuler le principe d'incertitude sous la forme suivante : Si une coordonnée q est mesurée avec une erreur de l'ordre de Δq , l'incertitude Δp , sur le moment conjugué, introduite par la mesure est telle que :
 (42) $\Delta q \Delta p \approx h$; et, réciproquement si p est mesuré avec une erreur de l'ordre de Δp , la valeur de q est connue à Δq près définie par (42),

La relation d'indétermination qui est valable pour toute paire de variables canoniquement conjuguées s'applique

aussi à la paire Energie-Temps qui, d'après l'équation de Hamilton, est une telle paire.

De $H = E = p$, il s'ensuit $dq/dt = 1$, donc $q = t$.

Dans cet ordre d'idées la relation (42) peut s'écrire :

$$(43) \quad \Delta t \cdot \Delta E \approx h.$$

Structure d'un terme spectroscopique. Centre de gravité. —

D'après la condition de fréquence de Bohr une raie spectrale devrait être infiniment fine, ce qui n'est pas le cas en réalité.

La mécanique quantique nouvelle (Dirac) conçoit la

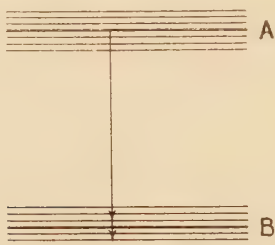


Fig. 15.

constitution d'un terme spectral d'une autre façon. En effet, le niveau d'énergie d'un atome ou d'une molécule n'est plus considéré comme infiniment fin, mais comme une très petite bande d'énergies infiniment rapprochées groupées autour d'un centre de gravité (fig. 15). De cette façon, à la transition entre deux termes ne correspond plus une raie infiniment fine, mais une ligne avec une largeur spectrale très petite mais finie.

Le principe d'incertitude de Heisenberg que nous avons rappelé plus haut, rend facilement intelligible la relation entre l'instabilité d'un niveau spectral et la largeur des raies. En effet la vie moyenne τ d'un terme T a comme consé-

quence une imprécision dans la position de ce terme de l'ordre donné par la relation :

$$(44) \quad \Delta T \cdot \Delta \mathcal{E} \approx h.$$

On peut donc calculer les perturbations des vies moyennes des termes spectraux d'après les élargissements des raies qui arrivent ou partent de ces niveaux. La largeur d'une raie est la somme des largeurs du niveau initial et du niveau final de cette raie :

$$(45) \quad \delta = \frac{\Delta T_i + \Delta T_f}{2}.$$

Application. — Nous avons établi plus haut la relation : $\Delta T \cdot \Delta \mathcal{E} \approx h$. Les énergies des termes spectraux et les élargissements donnés par le tableau XIII sont exprimés en cm^{-1} . Dans la relation (44), il faut exprimer ΔT en ergs pour avoir $\Delta \mathcal{E}$ en secondes. A cet effet on considère l'égalité : $\Delta E = h \Delta \nu = hc \times \overline{\Delta \nu}$ où $\overline{\Delta \nu}$ est donné en cm^{-1} . La relation (44) devient donc :

$$(46) \quad \Delta E \times \Delta \mathcal{E} = hc \cdot \overline{\Delta \nu} \times \Delta \mathcal{E} \approx h \text{ ou } c \times \overline{\Delta \nu} \times \Delta \mathcal{E} = 1$$

L'élargissement d'une raie est, comme il a été dit plus haut, l'effet additionné de l'instabilité des deux niveaux que relie cette raie.

Si nous admettons que les deux niveaux contribuent dans une même mesure aux élargissements rapportés par le tableau I, nous pouvons remplacer dans la relation (46) $\overline{\Delta \nu}$ par $\delta/2$ tiré du tableau XIII.

On trouve par exemple dans le cas de I_2 mélangé avec N_2 , sous une pression de 10 mm. Hg, les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} \Delta \mathcal{E} &= \frac{1}{c \times \frac{0,051}{2}} = \frac{1}{3 \times 10^{10} \times 0,0255} \\ &= 13 \times 10^{-10} \text{ sec. pour la raie (3)} \end{aligned}$$

un biréfringent à champ normal. Les deux images, l'une formée de vibrations horizontales, l'autre de vibrations verti-

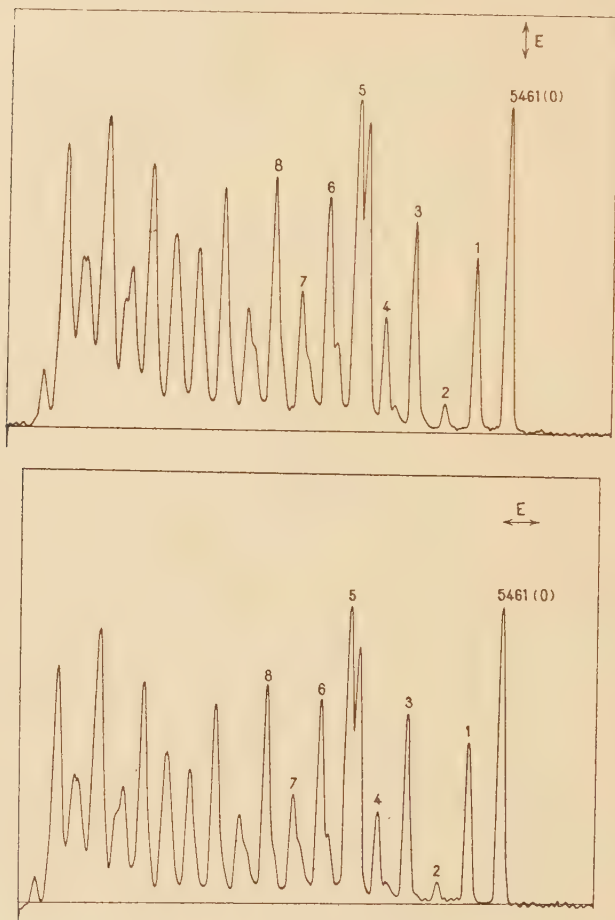


Fig. 16.

cales, étaient juxtaposées sur la fente du spectrographe. On obtenait de cette façon les deux spectres correspondants en même temps (V. les photogrammes, fig. 16).

Les noircissements compris entre 0,3 et 1 permettent d'apprécier les intensités relatives d'après la courbe de noircissement de la plaque photographique. On trouve de cette façon un degré de polarisation compris entre 5 0/0 et 11 0/0. Ces valeurs ne sont exactes qu'à 50 0/0 près.

Le but de notre recherche n'était pas la mesure proprement dite du degré de polarisation. En connexion avec les recherches dont on rend compte dans ce travail, nous avons cherché à suivre l'effet des molécules étrangères sur l'état de polarisation des molécules de I_2 , c'est-à-dire sur le passage électronique et sur le mouvement de rotation de la molécule.

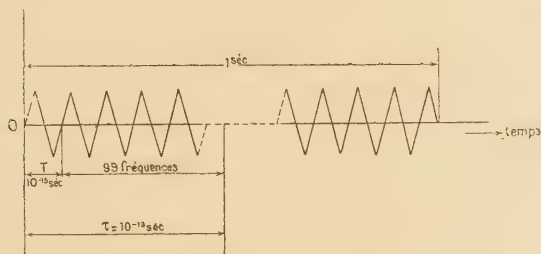


Fig. 17.

Il est évident que l'état de polarisation ne dépend que de ces deux énergies et non pas de l'énergie de vibration. Donc le changement de polarisation aurait indiqué une perturbation des deux premiers états.

Des tubes à I_2 remplis de O_2 ou de N_2 sous des pressions de l'ordre de 10-15 mm. Hg ne donnent plus les différences de noircissements qu'on voit sur la figure 4. Cela ne veut pas dire que la polarisation est détruite, mais simplement qu'il en résulte une diminution qui ne permet plus sa mise en évidence par la méthode décrite plus haut.

L'élargissement des raies dont nous avons parlé dans un chapitre précédent peut constituer une mesure dans ce changement du degré de polarisation. En effet le temps de choc

un biréfringent à champ normal. Les deux images, l'une formée de vibrations horizontales, l'autre de vibrations verti-

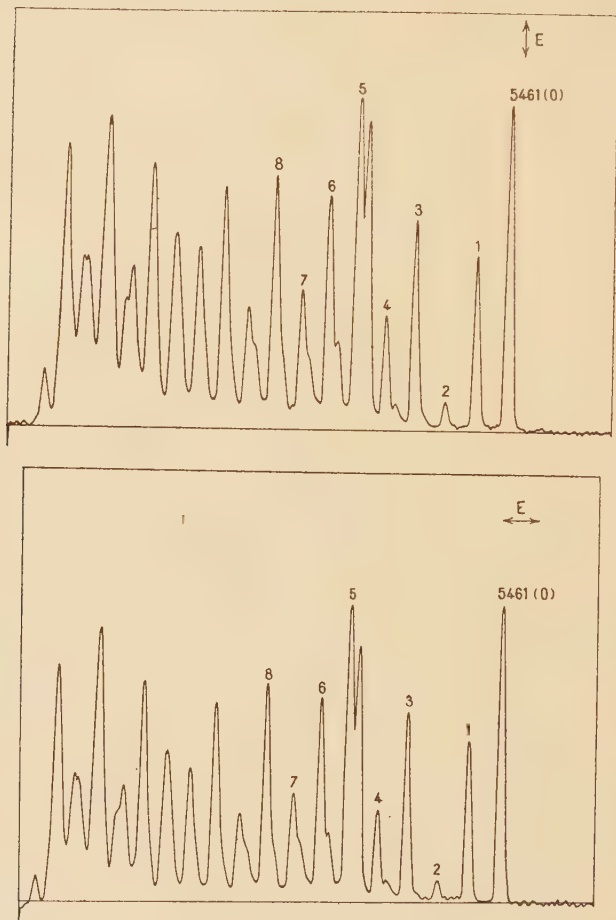


Fig. 16.

cales, étaient juxtaposées sur la fente du spectrographe. On obtenait de cette façon les deux spectres correspondants en même temps (V. les photogrammes, fig. 16).

Les noircissements compris entre 0,3 et 1 permettent d'apprécier les intensités relatives d'après la courbe de noircissement de la plaque photographique. On trouve de cette façon un degré de polarisation compris entre 5 0/0 et 11 0/0. Ces valeurs ne sont exactes qu'à 50 0/0 près.

Le but de notre recherche n'était pas la mesure proprement dite du degré de polarisation. En connexion avec les recherches dont on rend compte dans ce travail, nous avons cherché à suivre l'effet des molécules étrangères sur l'état de polarisation des molécules de I_2 , c'est-à-dire sur le passage électronique et sur le mouvement de rotation de la molécule.

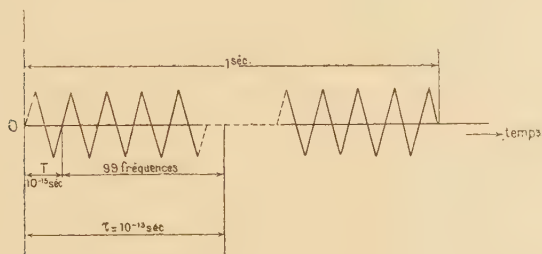


Fig. 17.

Il est évident que l'état de polarisation ne dépend que de ces deux énergies et non pas de l'énergie de vibration. Donc le changement de polarisation aurait indiqué une perturbation des deux premiers états.

Des tubes à I_2 remplis de O_2 ou de N_2 sous des pressions de l'ordre de 10-15 mm. Hg ne donnent plus les différences de noircissements qu'on voit sur la figure 4. Cela ne veut pas dire que la polarisation est détruite, mais simplement qu'il en résulte une diminution qui ne permet plus sa mise en évidence par la méthode décrite plus haut.

L'élargissement des raies dont nous avons parlé dans un chapitre précédent peut constituer une mesure dans ce changement du degré de polarisation. En effet le temps de choc

(Stosszeit), à température et rayon d'action normal, a une valeur de l'ordre de 10^{-13} sec. Les fréquences du spectre visible sont de l'ordre de 10^{15} périodes par seconde. Donc il suffit d'un élargissement moyen de fréquence de l'ordre de 1 0/0 pour changer de π la phase des vibrations qui constituent les bords de la raie.

La figure 17 montre en effet, que si la fréquence varie en moyenne d'une fréquence pour 100 fréquences, l'onde respective peut être émise, après la perturbation, qui dure $\tau = 10^{-13}$ sec., en phase opposée par rapport au cas où la perturbation n'eût pas existée, ou par rapport à ce qu'elle était au commencement de la perturbation (au temps zéro).

Considérons la fréquence des raies d'absorption données par le tableau I; elle est de l'ordre $18307,5 \text{ cm}^{-1}$. Un élargissement de 1 0/0 représente 183 cm^{-1} . Il correspond à un changement de phase de 180° . A un élargissement moyen de $0,1 \text{ cm}^{-1}$ ($\delta \pm 0,05 \text{ cm}^{-1}$), correspond donc une variation de phase de 6 minutes. Ainsi les valeurs de δ données par le tableau I montrent que les gaz étrangers tels que O_2 et N_2 peuvent changer, sous une pression de l'ordre de 10-15 mm. Hg, de 6 minutes, l'orientation du vecteur électrique de la molécule étudiée. Ces considérations, basées sur des observations faites sur les raies d'absorption, s'appliquent aussi aux raies de résonance. En effet, dans les deux cas, c'est le même niveau excité qui entre en jeu et dont l'instabilité est responsable dans l'élargissement des raies.

Si l'on cherche à faire une application numérique de ce que nous venons d'exposer, on trouve que l'élargissement de $0,1 \text{ cm}^{-1}$, ne correspond qu'à une perturbation de phase de 6 minutes, tandis qu'à 1° de polarisation de l'ordre de 6 0/0 le vecteur électrique fait un angle de l'ordre de 2° avec la direction de 45° . A une dépolarisation complète devrait donc correspondre un élargissement de l'ordre de 2 cm^{-1} , c'est-à-dire vingt fois celui qu'on a mesuré dans le cas des raies d'absorption.

Effet de O_2 et de N_2 sur les bandes d'absorption de I_2 . Parabole de Condon. — Plus haut nous avons examiné, avec un spectrographe à échelons quelques raies d'absorption de I_2 . Si cet examen se fait avec un appareil moins résolutif, on remarque que les bandes d'absorption sont plus intenses si la vapeur d'iode est mélangée avec de l'oxygène ou avec de l'azote. Les têtes des bandes surtout, deviennent très marquées, ce qui permet de mieux examiner les bandes faibles.

La tête d'une bande résulte de l'entassement des raies qui se trouvent sur la portion de retour des paraboles de Fortrat. A la suite de l'élargissement des raies, que nous avons vu précédemment, cette région, devient, en présence des gaz étrangers, une portion d'absorption presque continue. De cette façon la tête de bande est beaucoup plus marquée dans ce cas. Nous avons exposé ailleurs (p. 47) les conclusions des expériences que nous avons faites à propos de cette question. Ici nous envisagerons seulement les conclusions auxquelles la théorie de Condon ⁽¹⁾ peut conduire.

Théorie de Franck-Condon. — Les premières explications sur la distribution des intensités dans les spectres moléculaires, ont été données par Franck ⁽²⁾, à propos de la dissociation des molécules par l'absorption de la lumière.

L'idée fondamentale de la théorie est que les transitions électroniques ont lieu dans un temps tellement court, que l'inertie des noyaux ne permet pas la variation de leur distance, dans ce laps de temps.

Condon a généralisé cette idée pour interpréter la distribution des intensités dans les spectres des bandes des molécules diatomiques.

Le graphique (fig. 18, d'après Ruark) permet, par exemple, de prévoir que les transitions les plus intenses seront celles qui

⁽¹⁾ E. V. CONDON, *Phys. Rev.*, **32**, p. 858, 1928.

⁽²⁾ J. FRANCK, *Zeits. f. phys. Chem.*, **120**, **144**, 1926.

correspondent aux nombres quantiques de vibration suivants $(v_a'' - v_h')$ $(v_c'' - v_e')$ et $(v_a'' = v_b'' - v_e')$. Ces transitions correspondent aux positions où les noyaux restent, dans l'état initial, le temps le plus long, dans leur mouvement vibratoire.

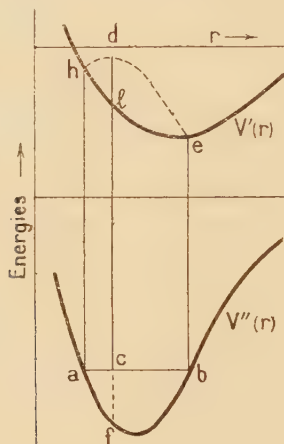


Fig. 18.

En mécanique ondulatoire on s'exprime de la manière suivante :

1^o *Petite variation de la courbe de potentiel* : si le saut électronique ne modifie pas beaucoup la forme des courbes de potentiel les fonctions propres φ_v' et φ_v'' des termes de vibration sont à peu près les mêmes pour les deux niveaux électroniques et l'intégrale :

$$(49) \quad \int \varphi_v' \varphi_v''^* d\tau$$

est égale à 1 pour $v' = v''$ et à 0 dans tous les autres cas. Les passages observables seront ceux pour lesquels $\Delta v = 0$.

2^o *Grande variation de la courbe de potentiel* : dans ce cas les fonctions propres des deux états électroniques ne se rassemblent plus. L'intégrale (49) a une grande valeur dans

ce cas, quand les deux fonctions ϕ'_v et ϕ''_v ont des maxima pour une même séparation nucléaire. Les maxima maximo-rum pour des grandes valeurs de v ont lieu au voisinage du point classique de retour de l'oscillateur (v. fig. 12). Autour de ces passages se groupent des transitions moins probables.

Si l'on se reporte au système de bandes observé dans le spectre d'absorption de I_2 , on peut dresser le schéma suivant figure 19 (v. Birge, Jevons, *op. cit.*).

La lignes des bandes intenses c n'est dans ce cas qu'une branche de la parabole de Condon. Ce fait est facilement compréhensible si l'on examine les positions relatives des courbes de potentiel (fig. 12.).

Parabole de Condon avec des gaz étrangers. — Considérons un ballon à I_2 qui contient à $t^0 = 130$ des molécules de I_2 au



Cliche I.

nombre de 3.10^{18} par centimètre cube et un second ballon, avec la même densité de molécules de I_2 , mais avec une admission supplémentaire de O_2 sous ≈ 18 mm. Hg. Cela porte le nombre total de molécules ($I_2 + O_2$) par centimètre cube, et à la même température, à $\approx 3,6.10^{18}$ molécule centimètre cube. La différence d'absorption entre ces deux ballons est montrée par le cliché (1).

Si l'on trace la parabole de Condon dans le premier cas et la ligne de même intensité, dans le second cas on obtient,

d'après des photographies, respectivement les courbes C et L (fig. 19). On voit que la courbe C, en passant du premier ballon au second, tend à s'ouvrir encore, preuve que la

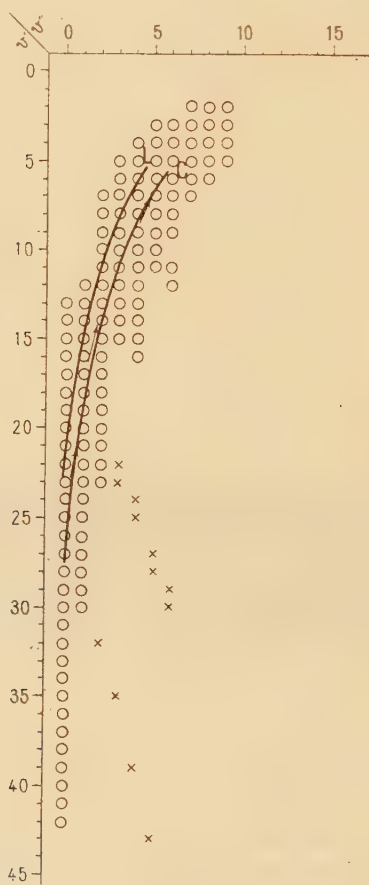


Fig. 19.

courbe de potentiel de l'état excité se modifie sous l'action de l'oxygène.

Si l'on trace la parabole de Condon dans le second cas,

elle semble se déplacer vers la gauche par rapport à la courbe C du premier cas ; c'est-à-dire que la transition d'intensité d'une progression à l'autre se ferait pour des ν' plus bas.

Les petites croix sur le diagramme indiquent les bandes inobservables en absorption et dont la présence est pourtant nécessaire pour l'interprétation des raies anti-Stokes dont nous nous sommes occupés dans la première partie de ce travail.

On remarque que les bandes voisines dans une région spectrale donnée, sont situées à peu près suivant une même direction, dans le schéma à deux entrées (ν' , ν'').

Sur le même schéma on voit que la transition d'intensité de la progression ν' avec $\nu'' = 0$ à la progression ν' avec $\nu'' = 1$ se fait suivant la parabole Condon, pour une différence $\Delta\nu' \approx 5$. L'examen des positions relatives des deux courbes de potentiel U' et U'' (fig. 12) explique ce fait. La même transition pour des ν' plus petits en présence de l'oxygène, montrerait une modification de la courbe de potentiel de l'état excité dans le sens d'une ouverture plus grande de ses branches. Ce qui correspondrait à des vibrations dans lesquelles les positions extrêmes des noyaux seraient moins bien définies qu'en l'absence de l'oxygène.

CHAPITRE VI

La molécule de I_2 . Sa formation.

La formation des molécules à partir des atomes, constitue un problème encore en élaboration. La constitution de certaines molécules simples (H_2 par exemple) a pu être traitée par les méthodes de la mécanique ondulatoire. Mais la plupart de molécules sont trop compliquées pour que pratiquement on puisse les soumettre à un traitement complet et rigoureux par cette voie de calcul.

La formation d'une molécule peut être due à des liaisons ioniques, comme dans les sels ; ou bien à des forces de polarisation induites d'un atome à un autre et dont les résultats sont des molécules instables. Les liaisons appelées homopolaires (la molécule de I_2 par exemple) restent inexplicables par les méthodes de la physique classique. Par contre la mécanique ondulatoire et quantique permet de prédire au moins qualitativement, les états moléculaires possibles à partir des atomes dont les états sont connus.

La question est traitée d'abord comme un problème de deux centres, fixes dans l'espace, séparés par une distance constante r . Par un processus adiabatique on peut séparer complètement les deux noyaux ($r \approx \infty$) ou par contre les rapprocher jusqu'à leur complète union ($r = 0$). Par cette méthode on peut établir une connexion entre les termes du système à deux centres et ceux du système dissocié ou a noyaux unis.

L'estimation théorique de l'énergie et de la stabilité des termes moléculaires peut se faire par trois méthodes :

La première est un calcul de perturbations. Heitler et London l'ont utilisé avec succès dans le cas de H_2 . Son domaine d'application est pour r grand ($\approx \infty$).

La deuxième méthode s'applique au contraire pour r petit (on considère le cas limite $r = 0$). On étudie ce que deviennent dans ce cas les fonctions propres du système et leurs symétries dans le nouveau champ de forces qui prend naissance par la suite de l'union des atomes.

Enfin la troisième méthode, intermédiaire, consiste dans l'étude de chaque électron sous l'action des deux noyaux. Cette méthode a été développée par Mulliken ⁽¹⁾ et Hund ⁽²⁾.

La molécule de I_2 . — La molécule de I_2 appartient à la classe des molécules diatomiques à noyaux identiques. Ses propriétés spectroscopiques sont déduites des considérations de symétrie. Si l'on se pose le problème de sa formation, on commence par considérer le produit de sa dissociation. Le terme moléculaire de l'état qui se dissocie se transforme d'une manière continue dans les termes spectraux du produit de dissociation. Ce processus peut être suivi spectroscopiquement : les bandes d'une progression v' deviennent, avec v' croissant, de plus en plus rapprochées et finissent par se fondre en une absorption continu (v. cl. II, α). La distance des noyaux dans la molécule atteint des valeurs maxima de plus en plus grandes avec l'accroissement de v' et l'énergie de la molécule s'approche de la valeur de l'énergie de la paire des atomes séparés. Les termes de vibration convergent avec v' croissant vers la somme de deux termes atomiques.

L'énergie de dissociation peut être déterminée par cette voie.

(1) R. S. MULLIKEN, *Phys. Rev.*, **36**, p. 611, 1930 ; *Rev. Mod. Phys.*, **2**, p. 60, 1930 ; **3**, p. 89, 1931.

(2) F. HUND, *Phys. Zeits.*, **28**, p. 779, 1927 ; *Zeits. f. Astrophys.*, **2**, p. 217, 1931.

En effet on connaît la relation de transformation

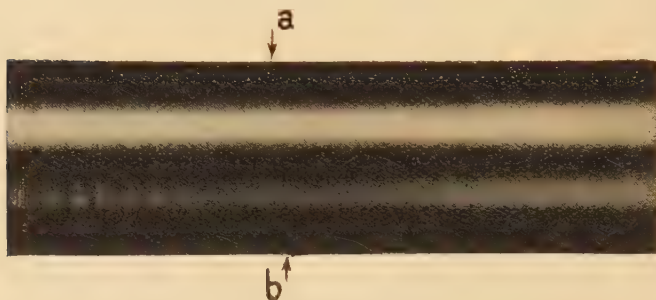
1 électron-volt = $8\,106\text{ cm}^{-1}$ (V. Jevons, *Band Spectra*, p. 192).

D'autre part les mesures sur les plaques photographiques donnent : $\nu_{\text{conv.}} = 20\,037\text{ cm}^{-1}$ et $\nu^{(0,0)} = 15\,598\text{ cm}^{-1}$. Si l'on utilise la relation :

$D' = hc(\nu_{\text{conv.}} - \nu^{(0,0)})$ on obtient, transformée en volts, la valeur suivante, pour l'énergie de dissociation de l'état excité :

$D' = 0,548$ électron-volts.

Si l'on connaît le produit de dissociation des deux états



Cliché II.

électroniques on peut déterminer spectroscopiquement aussi l'énergie de dissociation en l'état normal.

Le cl.(II,b) montre l'action de l'oxygène sur l'absorption dans la région de dissociation. On remarque que l'absorption est plus forte. Sur des clichés où le ballon à I_2 était rempli d'air à la pression atmosphérique l'absorption continue s'étend jusque vers $\lambda \approx 4\,000$, ce qui correspond à une énergie de l'ordre de 3,3 électron-volts. Le produit de dissociation correspondant sur le diagramme de Van Vleck est $I(^2P_{1/2}) + I(^2P_{1/2})$, c'est-à-dire deux atomes excités.

Le produit de dissociation de l'état fondamental est : $I(^2P_{1/2}) + I(^2P_{41/2})$ et celui de l'état excité stable $I(^2P_{41/2}) + I(^2P_{1/2})$. A partir de ces produits, on peut reconstituer les

états et les sous-états moléculaires possibles de I_2 . Dans cette opération, on tient compte des règles d'addition et de projection des moments orbitaux L et des spins S des atomes qui entrent en combinaison. Pour la désignation des sous-états et des règles de sélection, les considérations de symétrie sont très importantes.

Le spectre d'absorption visible de I_2 a été considéré longtemps comme dû à un passage $^1\Sigma - ^1\Sigma$. Les travaux théori-

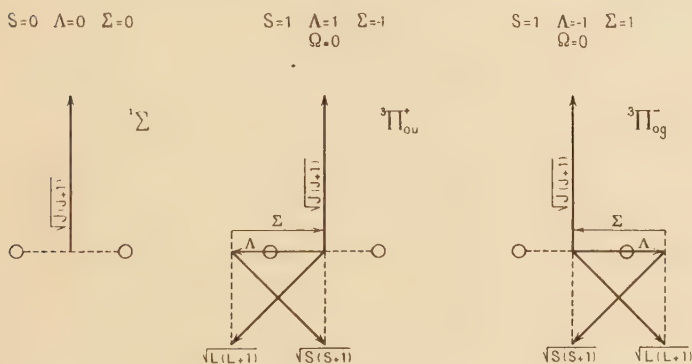


Fig. 20.

ques de Mülliken ont démontré ultérieurement que la transition électronique dans le visible doit correspondre au passage $^3\Pi_{ou}^+ - ^1\Sigma_g^+$. Les expériences, notamment l'absence d'un effet Zeeman en absorption et l'extinction de la fluorescence par le champ magnétique, confirment cette hypothèse.

D'après la notation, on voit qu'on a :

$$\Lambda'' = S'' = 0 \text{ et } \Lambda' = S' = 1 \text{ (avec } \Omega' = \Lambda' + \Sigma' = 0).$$

Les courbes de potentiel de ces états, avec le dédoublement Λ de l'état excité, ont été données par Mülliken (*Rev. of Mod. Phys.*, 4, 17, 1932) et reproduites par Van Vleck.

Nous avons dessiné les diagrammes vectoriels (fig. 20) des états $^1\Sigma$, $^3\Pi_{ou}^+$ et $^3\Pi_{og}^-$ qui nous intéressent de plus près.

On voit que les molécules de I_2 qui se trouvent dans les

niveaux $^3\Pi^-$ et $^3\Pi_0^-$ appartiennent, du moins pour des valeurs pas très grandes de J , au cas (a) de Hund.

Le manque de spin, malgré $\Lambda = 0$, ne permettrait pas de rattacher nettement les molécules qui se trouvent dans le niveau $^1\Sigma$ au cas (b) de Hund.

L'action du champ magnétique sur la molécule de I_2 . — *L'effet Zeeman dans les spectres moléculaires.* — Les premières recherches expérimentales sur l'effet Zeeman dans les spectres de bandes ont été exécutées par Dufour, J. Becquerel, F. Croze, Fortrat et Deslandres, etc. Une théorie complète de l'effet n'a été élaborée que plus tard, par les mécaniques quantiques. L'élément nouveau dans la théorie, par rapport à l'atome, tient à la rotation de la molécule. Nous ne répéterons pas ici l'exposé de la théorie ; on peut le trouver dans les traités de spectres moléculaires.

Les premières expériences qui mettaient en évidence l'action du champ magnétique sur la molécule de I_2 ont été exécutées par Steubing et Wood. Le premier a découvert l'affaiblissement de la fluorescence de I_2 par le champ magnétique, tandis que Wood a montré l'existence de la rotation magnétique de la même vapeur.

Le premier effet dépassait le cadre des interprétations possibles au moment de sa découverte et il ne regut une explication que ces derniers temps. Le second effet faisait supposer un effet Zeeman longitudinal. Pourtant les recherches de Wood sur le spectre d'absorption ont montré qu'un pareil effet n'était pas observable pour un champ de 20 000 gauss.

C'est pourquoi le spectre visible de I_2 a été attribué, au commencement des théories quantiques moléculaires, au passage $^1\Sigma - ^1\Sigma$. Mais les travaux de Mülliken ont montré la nécessité de considérer la transition $^3\Pi_0^- - ^1\Sigma_0^+$ comme la plus probable dans ce cas. Et les travaux ultérieurs ont montré l'exactitude de ses hypothèses. En effet Van Vleck a

exposé récemment une théorie complète du niveau ${}^3\Pi_u$, de l'effet Zeeman dans ce niveau et des conséquences qui s'ensuivent pour la fluorescence de la molécule de I_2 . Ses conclusions ont été confirmées par les expériences de Genard (*C. R.*, 197, p. 1104, 1933).

D'autre part R. Serber ⁽¹⁾, dans un travail récent sur l'effet Faraday dans les molécules, a montré que la rotation magnétique observée par Wood est due à un effet Zeeman causé par une distorsion de rotation, c'est-à-dire par le découplage du spin de l'axe moléculaire, dans l'état ${}^3\Pi_{ou}^+$ provoqué par la rotation de la molécule. L'introduction de cette hypothèse est due à Kemble.

De notre côté, nous avons entrepris une vérification indirecte de la théorie de Van Vleck. Les conséquences de cette théorie reposent sur l'interaction, dans le champ magnétique seulement, des deux composantes ${}^3\Pi_{ou}^+$ et ${}^3\Pi_{og}^-$ du niveau ${}^3\Pi$. La première composante est stable; elle constitue le niveau final dans le spectre visible d'absorption de I_2 et en même temps le niveau initial du spectre de fluorescence de la même vapeur. La deuxième composante est instable; elle ne peut pas être atteinte en absorption (à cause de la règle de sélection $g \leftarrow \rightarrow g$). Van Vleck a montré que le champ magnétique peut lier les composantes ${}^3\Pi_{ou}^+$ et ${}^3\Pi_{og}^-$ en brisant la règle des J. En dehors du champ magnétique, la rotation de la molécule ne peut pas modifier cette règle (dans le cas de I_2), et par conséquent l'interaction des deux niveaux est impossible.

L'interaction mélange les propriétés des deux états considérés. « L'état qui est stable au commencement participe partiellement de l'instabilité de l'autre état et réciproquement, parce que naturellement la fonction d'onde perturbée est une combinaison linéaire des deux états non perturbés » (Van Vleck, *op. cit.*).

(1) R. SERBER, *Phys. Rev.*, 41, p. 489, 1932.

Nous avons pensé que cet effet d'instabilité de l'état du niveau $^3\Pi_{ou}^+$ dans le champ magnétique pourrait être mis en évidence en absorption. En effet nous avons vu dans le chapitre II de ce mémoire que la variation de la *largeur spectrale d'une raie, constitue une mesure de la stabilité de ses deux niveaux*. La diminution de la vie moyenne d'un terme dans le champ magnétique doit avoir comme suite l'élargissement des raies qui aboutissent ou qui partent de ce terme.

Pour observer cet effet nous nous sommes servi du spectrographe à échelons décrit ailleurs. Une première série d'expériences a été exécutée avec l'électroaimant du Laboratoire des recherches physiques à la Sorbonne. L'intensité du champ magnétique était de l'ordre de 12 000 gauss. Les ballons à I_2 placés dans l'entrefer étaient chauffés à l'aide d'un four électrique. Les observations ont porté sur les raies 3 et 4 de Wood. Sur tous nos clichés, les raies sont plus fines (les bords sont plus nets), dans le champ magnétique qu'en dehors du champ. On remarque aussi une action du champ sur l'intensité relative des raies. Cette action semble plus grande sur la raie 4 que sur la raie 3.

La deuxième série d'expériences a été exécutée avec le grand électro-aimant de Bellevue, propriété de l'Académie des Sciences. L'intensité du champ magnétique était de l'ordre de 32 000 gauss. Dans ce cas, il nous a été impossible d'observer les mêmes effets que précédemment. Malheureusement nous n'avons pris que des clichés avec le champ maximum.

Ces deux séries d'expériences semblent contradictoires dans leurs résultats. Nous nous permettons pourtant d'envisager l'hypothèse suivante : la rotation de la molécule peut produire comme nous avons vu plus haut, un découplage du spin de l'axe de la molécule. De cette façon, même une molécule avec $\Omega = 0$ ($^3\Pi_{ou}^+$) peut avoir un moment magnétique résultant. L'existence d'un pareil moment permet une orientation de la molécule dans le champ magnétique. On

sait qu'une pareille orientation a pour conséquence, spectroscopiquement, des raies plus fines et plus nettes, qu'en absence d'orientation. En effet l'action d'un champ extérieur se manifeste toujours par une délimitation plus étroite des limites d'énergie ΔE entre lesquelles un niveau spectroscopique, peut osciller sans perdre ses caractéristiques. De là peut résulter aussi la finesse plus grande des raies dans un champ magnétique, qu'en dehors du champ (Voir aussi E. C. Stoner, *Magnetism and atomic structure*, p. 347).

D'autre part suivant la théorie de Van Vleck, le champ magnétique rend le niveau $^3\Pi_{og}^+$ moins stable (par suite de son interaction avec $^3\Pi_{og}^-$), donc les molécules respectives absorberont ou émettront une bande de fréquences plus large. Les raies respectives devraient donc s'élargir. Pour une certaine valeur du champ cet élargissement pourrait compenser les effets d'orientation dus au même champ. C'est un effet résultant qu'on observait donc et qui pourrait conduire à un phénomène analogue à celui signalé plus haut.

La structure des raies de résonance de I_2 et leur comparaison avec les raies d'absorption qui suivent en sens inverse le même passage quantique. — Le montage pour l'excitation de la fluorescence de I_2 que nous avons décrit au commencement de ce travail (p. 9, fig. 2, nous a permis de photographier à l'aide d'un spectrographe à échelons, les raies de résonance (0), (1) et (3) de la série excitée par 5461 d'une lampe en verre Cooper-Hewitt. Nous avons fait des poses de 6 à 24 heures. Les précautions prises dont nous avons parlé ailleurs, et la saison favorable, ont permis des expositions si longues avec l'échelon.

La connaissance du mécanisme de l'excitation du spectre de résonance permettait de prévoir, qu'aux raies d'absorption 3 et 4 de Wood, excitées par la composante principale de raie 5461, devait correspondre d'abord, sur le cliché, deux raies de fluorescence qui soient placées exactement à la

même place que les raies de Wood puisqu'elles correspondent exactement au même passage, mais effectuées en sens inverse. Ensuite, parce que les raies sont des doublets, on devait avoir encore deux raies, les compagnons des premières. Seulement, le faible pouvoir séparateur du prisme et le domaine de dispersion restreint de l'échelon, faisait prévoir

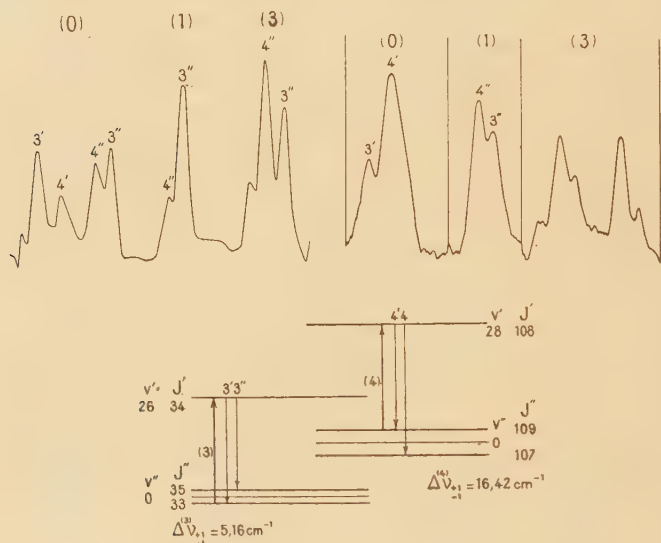


Fig. 21.

que ces compagnons se trouveraient sur la même direction de dispersion (donnée par le prisme) que les premières, mais dans des ordres d'interférence différents (à cause du petit domaine de dispersion de l'échelon). En effet les doublets qui résultent des raies d'absorption 3 et 4 sont respectivement séparés par $\Delta v^{(3)} = 5,16 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta v^{(4)} = 16,42 \text{ cm}^{-1}$.

Les microphotogrammes (fig. 21) représentent les raies de résonance (0), (1) et (3) pour deux positions différentes de l'échelon. Il est difficile de passer de la position d'ordre

simple à la position d'ordre double. En effet cette opération nécessite un réglage à l'œil, qui n'est pas commode, vu la faible intensité de la lumière qu'on reçoit dans l'oculaire de l'appareil.

Ces expériences ont donné les résultats suivants. Les places occupées par les raies d'absorption 3 et 4 de Wood sont occupées maintenant par la composante positive de grande fréquence et par la composante négative de petite fréquence des doublets d'ordre zéro qui correspond aux raies d'absorption 3 et 4.

La forme des raies de résonance est donnée par le microphotogramme. Elle ne peut pas être comparée à la forme des raies d'absorption 3 et 4. En effet, la composante principale de la raie 5 461 d'un arc C. H. n'excite que les bords des deux raies 3 et 4, nous avons montré cela ailleurs. Il semble pourtant qu'elles sont plus dissymétriques que les raies d'absorption.

Cette excitation incomplète ne permet pas de dire d'une manière précise si le centre de gravité (V. p. 82) du terme excité est le même pour la raie qui arrive, la raie d'absorption, que pour la raie qui part, la raie de résonance. Nous avons excité alors la fluorescence avec un arc en quartz, qui émettait une raie 5 461 constituant un petit fond continu, nous a montré que si les raies 3 et 4 sont excitées complètement (non seulement les bords), les raies de résonance émises par la vapeur de I_2 sont larges et floues.

De toute façon, il semble que l'instabilité du niveau $3\Pi_{ou}^+$ a plus d'effet sur les raies dont il est le niveau initial que sur les raies dont il est le niveau final.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Dans le présent travail nous avons obtenu pour la première fois des raies anti-Stokes avec des raies excitatrices fines. Six de ces raies sont observées pour la première fois.

Nous avons montré que l'excitation des raies anti-Stokes ne relève pas de la largeur de la raie excitatrice. Les raies d'absorption responsables des raies anti-Stokes se trouvent déjà inobservables, dans le petit domaine spectral occupé par les raies excitatrices dites fines.

Nous avons indiqué que la considération des positions relatives des courbes de potentiel des états normal et excité, jointe à celle des fonctions propres des états de vibration, permet de rendre compatible la présence des raies anti-Stokes par un effet de résonance, avec la nature du spectre d'absorption; ce qui n'apparaît pas à un premier examen.

Une analyse du spectre d'absorption nous a permis de mettre en évidence des bandes nouvelles.

Des recherches connexes nous ont permis d'établir l'action de l'oxygène et de l'azote sur l'absorption de la lumière par la vapeur d'iode; cette action augmente avec la pression des gaz étrangers. Elle semble affecter surtout la progression ν' avec $\nu'' = 0$. Elle est plus intense dans le cas de l'oxygène que dans le cas de l'azote.

Une analyse de la structure hyperfine nous a montré que cet effet est dû à l'élargissement des raies d'absorption.

Cet élargissement nous a permis de calculer les rayons d'action de molécules de I_2 et d'appliquer le principe de Heisenberg à la vie moyenne des molécules dans un niveau d'énergie.

Il apparaît que l'effet des gaz étrangers se fait surtout sentir sur les molécules excitées. Ceci résulte aussi de la considération de la parabole de Condon.

Nous avons établi aussi une liaison entre l'élargissement des raies d'absorption par les gaz étrangers et la dépolarisation des raies de résonance.

Enfin nous avons pu photographier avec un spectrographe à échelons quelques raies de fluorescence de la vapeur de I_2 excitée par 5461 et vérifier l'identité des passages : ${}^3\Pi_{ou}^+ \rightleftharpoons {}^1\Sigma_g^+$. Il paraît résulter de cette étude que la forme d'une raie dépend surtout du niveau initial, si celui-ci est excité. C'est-à-dire si nous considérons dans la vapeur de I_2 deux niveaux de rotation donnés, l'un normal et l'autre excité, la raie de résonance sera plus affectée en présence d'un facteur perturbateur, que la raie d'absorption identique en présence du même facteur, dans les mêmes conditions.

Cette conclusion semble être encore confirmée par l'effet du champ magnétique sur les raies de la vapeur de I_2 , qui sont beaucoup plus affectées en émission qu'en absorption.

BIBLIOGRAPHIE

- R. W. WOOD. — *Researches in Physical optics* Part. II (New-York, 1919).
- P. PRINGSHEIM. — *Fluorescenz und Phosphorescenz* (Berlin, Springer, 1928).
- Molecular spectra and molecular structure (The Faraday Society, 1929).
- RUARK and UREY. — *Atoms molecules and quanta* (New-York, 1930).
- W. WEIZEL. — *Bandenspektren* (Leipzig, 1931).
- W. JEVONS. — *Band-spectral of diatomic molecules* (London-Cambridge, 1932).
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
Introduction	I

CHAPITRE I

La fluorescence de I_2^+	7
L'interprétation des raies anti-Stokes,	16

CHAPITRE II

Les longueurs d'onde des raies anti-Stokes	19
Le mécanisme de l'excitation des raies anti-Stokes,	20
Sur la répartition de l'intensité dans le spectre de résonance	29
Les raies anti-Stokes excitées par les raies jaunes de Hg. . .	32

CHAPITRE III

Recherches sur le spectre d'absorption. Avec un spectrographe à réseau.	42
L'absorption de I_2 en présence des gaz étrangers	47
Recherches avec un spectrographe à échelons	48

CHAPITRE IV

Intensité des raies en mécanique ondulatoire.	56
Application de la formule de Hutchisson.	61
Les graphiques des fonctions propres.	68

CHAPITRE V

Action des gaz étrangers sur les niveaux de rotation de I_2 .	74
Calcul du diamètre d'action des molécules	78
Perturbation de la vie moyenne d'un terme	81
Elargissement des raies et dépolarisation	84
Effet de O_2 et N_2 sur la répartition de l'intensité	89

CHAPITRE VI

La molécule de I_2 . Sa formation	94
L'action du champ magnétique sur la vapeur de I_2	98
La structure des raies de résonance	101
RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS	104

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Effet Raman dans les cristaux.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 21 mars 1934.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

